

505,346

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

20 AUG 2004

(43) 国際公開日
2003年8月28日 (28.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/070796 A1(51) 国際特許分類: C08F 220/56, 226/02,
228/02, 2/00, D21H 17/37, 21/10, 21/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01918

(22) 国際出願日: 2003年2月21日 (21.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-47116 2002年2月22日 (22.02.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ピー・エム・シー株式会社 (JAPAN PMC CORPO-
RATION) [JP/JP]; 〒101-0021 東京都千代田区外神田
6丁目2番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

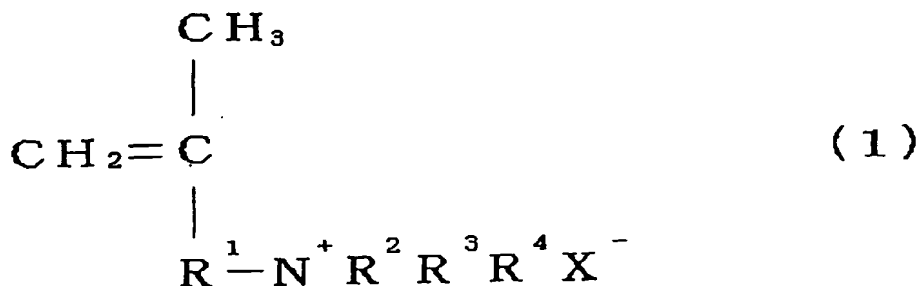
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清貞 俊次

(KIYOSADA, Toshitsugu) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県
千葉市緑区大野台2丁目3番37号 日本ピー・
エム・シー株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 明 (EN-
DOH, Akira) [JP/JP]; 〒982-0826 宮城県仙台市太白区
三神釜1-4-1 東北大学職員寮112 Miyagi (JP).
岩田 悟 (IWATA, Satoru) [JP/JP]; 〒290-0067 千葉県市
原市八幡海岸通17番地2 日本ピー・エム・シー
株式会社内 Chiba (JP). 小川 正富 (OGAWA, Masatomi)
[JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台2丁目
3番37号 日本ピー・エム・シー株式会社内 Chiba
(JP).(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒160-0023
東京都新宿区西新宿七丁目18番5号 中央第7西
新宿ビル401号 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,

[続葉有]

(54) Title: (METH)ACRYLAMIDE POLYMER, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, PAPER MAKING CHEMICALS,
PAPERS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: (メタ)アクリルアミド系ポリマー、その製造方法、製紙用薬品、及びそれを含有する紙



(57) Abstract: A novel (meth)acrylamide polymer capable of forming paper making chemicals which exhibit excellent paper-strengthening, drainage-improving, yield-improving, interlaminar strength enhancing, surface strength enhancing, sizing-improving effects in acid, neutral, or alkaline paper-making systems; a process for production thereof; and papers made by using the polymer and being excellent in burst strength, internal bond strength and other characteristics. The (meth)acrylamide polymer is characterized by being obtained by polymerizing (a) a monomer represented by the general formula (1) with (b) (meth)acrylamide and (c) an ionic monomer exclusive of the monomers represented by the general formula (1).

[続葉有]

WO 03/070796 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

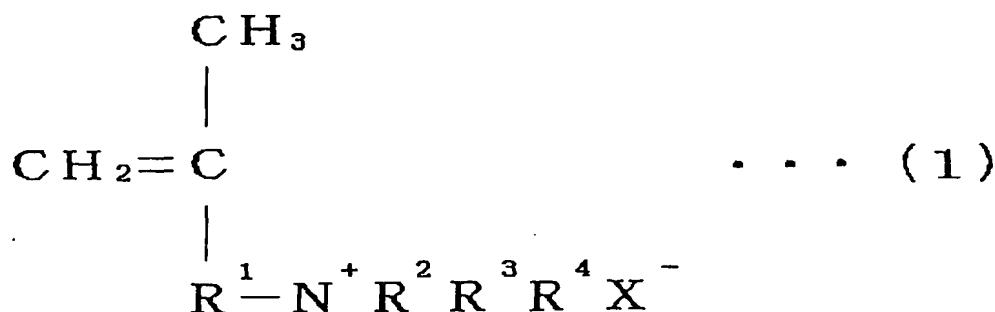
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

酸性、中性、ないしは、アルカリ性領域での抄紙系で、優れた紙力増強効果、濾水向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、サイズ度向上効果を発現しうる製紙用薬品を形成し得る新規な（メタ）アクリルアミド系ポリマー、その製造方法、及びそのポリマーを用いた、破裂強度、内部結合強度等の諸特性に優れた紙の提供。

解決手段 下記一般式（1）で示されるモノマー（a）と、下記モノマー（b）と、下記モノマー（c）とを重合してなることを特徴とする（メタ）アクリルアミド系ポリマー。

（a）一般式（1）



（b）（メタ）アクリルアミド、

（c）上記一般式（1）で示されるモノマー類（A）を除くイオン性モノマー

明細書

(メタ) アクリルアミド系ポリマー、その製造方法、製紙用薬品、及びそれを含有する紙

技術分野

本発明は、(メタ) アクリルアミド系ポリマー、前記(メタ) アクリルアミド系ポリマーの製造方法、製紙用薬品、及びそれを含有する紙に関し、詳しくは、酸性、中性、ないしは、アルカリ性領域での抄紙系で、優れた紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、特に優れたサイズ度向上効果を発現しうる製紙用薬品、そのような製紙用薬品を形成し得る(メタ) アクリルアミド系ポリマー、前記(メタ) アクリルアミド系ポリマーの製造方法、及び前記(メタ) アクリルアミド系ポリマーを用いたところの、破裂強度、内部結合強度等の諸特性に優れた紙に関する。

背景技術

従来より製紙工程において、抄紙機の高速化に伴う生産性の向上、又は紙の品質向上を図るために種々の製紙用薬品が用いられてきた。とりわけ(メタ) アクリルアミド系ポリマーは紙質向上及び生産性向上を図る上で重要な薬品であり、その使用範囲は益々広まると共に、薬品の改良が進んでいる。

(メタ) アクリルアミド系ポリマーは紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、サイズ度向上効果等のある製紙用薬品として広く用いられている。また(メタ) アクリルアミド系ポリマーは、そのイオン性の観点から、アニオン性、カチオン性、及び両性のポリマーに分類されている。まず、1960年代に、アニオン性(メタ) アクリルアミド系ポリマーが硫酸バンドと併用されるようになった。次いで、1970～80年代に、濾水性及び歩留りの改善を目的に、カチオン性を導入したマンニツヒ変性(メタ) アクリルアミド系ポリマー、及びホフマン変性(メタ) アクリルアミド系ポリマー等が使用されるようになった。しかし、これらの変性(メタ) アクリルア

ミド系ポリマー水溶液は粘度の安定性が悪い。またマンニツヒ変性（メタ）アクリルアミド系ポリマー水溶液はホルマリンを含有するといった問題があった。

次いで、1980年代から、アニオン性、及びカチオン性のビニル化合物をアクリルアミドと共重合した両性の（メタ）アクリルアミド系ポリマーが使用されるようになった（特開昭60-94697号公報等を参照）。この両性（メタ）アクリルアミド系ポリマーは単独で、又はアニオン性（メタ）アクリルアミド系ポリマーと併用されている。

また（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製紙用薬品としての効果を高めるべく、重合方法の改良も行われており、アニオン性（メタ）アクリルアミド系ポリマー、及びカチオン性（メタ）アクリルアミド系ポリマーを2段階の滴下重合で連続的に合成し、いわゆるイオンコンプレックスを形成させることで、性能を向上させる方法等が開示されている（特開平6-199965号公報、及び特開平7-90797号公報等を参照）。しかし、近年、製紙原料の品質の振れに伴う抄紙時におけるパルプスラリーのpHの変動や、古紙の使用量の増加、抄紙系のクローズド化の進展に伴う夾雑物の混入、微細繊維の増加等により、従来の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品では十分な効果が得られなくなっている。このような状況下、生産性の向上や紙力、サイズ度等の向上を図るために、更なる製紙用薬品の改良が求められている。

また（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製紙用薬品としての効果を高め、また（メタ）アクリルアミド系ポリマーの生産性を高めるべく、低粘度で分散性、流動性に富むポリマーを得るための化合物についての提案もなされている。それらには公知の連鎖移動剤であるメルカプタン類や次亜リン酸、2-プロパノール等のほかに、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つモノマーとして2-プロペン-1-オール（即ち、アリルアルコール）、2-メチル-2-プロペン-1-オール（即ち、メタリルアルコール）（特開平8-283341号公報）、2-プロペン-1-スルホン酸（塩）（即ち、アリルスルホン酸（塩））、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸（塩）（即ち、メタリルスルホン酸（塩））（特開平8-67715号公報、特開平8-176990号公報、特開平8-2

69891号公報、特開平8-283341号公報、特開平8-333427号公報等を参照)、2-メチルー2-プロペンニトリル(即ち、メタクロニトリル)(特開2000-212229号公報、特開2000-273387号公報)が知られているが、ほとんどがノニオン性、またはアニオン性である。

ポリマーの粘度を低下させる機能を持つカチオン性モノマーとして、2-プロペニルアミン(即ち、アリルアミン)、2-メチルー2-プロペニルアミン(即ち、メタリルアミン)が挙げられることもあるが、単独では十分なポリマーの低粘度化が行えず、実際には公知の連鎖移動剤を併用している。例えば、2-プロペニルアミンを使用した場合は、ポリマーの低粘度化に2-メチルー2-プロペン-1-スルホン酸(塩)を使用している(特開平11-217792号公報等を参照)。逆に単独で十分なポリマーの低粘度化を行おうとした場合、多量に使用しなければならず、その場合に未反応のモノマーが多量に残存するといった問題が生じる。

この様に、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物をイオン性の観点からみると、不十分な選択肢しかなく、前記したような製紙用薬品としての高い性能を示すことや、抄紙条件の悪化等に対応することは困難になってきている。

最近、高分子電解質中または架橋高分子電解質中で(メタ)アクリルアミドを主成分とし、2-メチルー2-プロペニルアミン(即ち、メタリルアミン)、2-メチルー2-プロペニルアミンの無機酸もしくは有機酸の塩類、または2-メチルー2-プロペニルアミンとメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリンとの反応により得られる2-メチルー2-プロペニルアンモニウム塩を含有したモノマー水溶液を重合させることで、低粘度で分散性、流動性に富む(メタ)アクリルアミド系ポリマーを製造するための方法(特開平8-283341号公報、特開平8-333427号公報)が提案されているが、本願発明の一般式(1)に記載されているようなカチオン性モノマーがポリマーの粘度を低下させる機能を持つことは知られていない。

本発明は、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つカチオン性モノマーを用いて、紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面

紙力向上効果、特にサイズ度向上効果に優れる製紙用薬品、その製紙用薬品を含有する紙、そのような製紙用薬品を構成するのに好適な（メタ）アクリルアミド系ポリマー、及び前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造方法を提供することを目的とする。

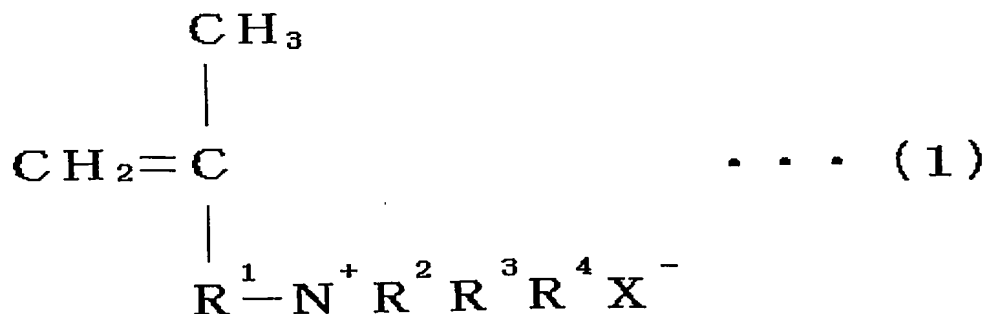
発明の開示

本発明者は、前記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つモノマーとして本願発明の一般式（１）で示される３級または４級のメタリルアンモニウム塩を使用することで、未反応のモノマーが少なく製紙用薬品として用いることができる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを製造することが可能であり、また下記一般式（１）で示される３級または４級のメタリルアンモニウム塩を使用した（メタ）アクリルアミド系ポリマーを製紙用薬品として用いた場合、紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、特にサイズ度向上効果に優れる製紙用薬品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち前記課題を解決するための手段である本発明は、

（１） 下記一般式（１）で示されるモノマー（ａ）と、下記モノマー（ｂ）と、下記モノマー（ｃ）とを重合してなることを特徴とする（メタ）アクリルアミド系ポリマーである。

（ａ）一般式（１）



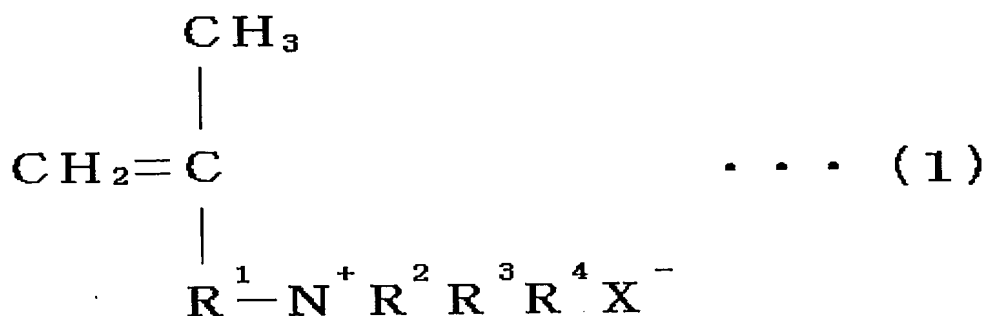
〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $R^2 \sim R^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下のアルキル基を表す（但し、 $R^2 \sim R^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー
前記課題を解決するための手段である本発明は、

(2) 下記一般式(1)で示されるモノマー(a)と、下記モノマー(b)と、下記モノマー(c)と、架橋剤(d)とを重合してなることを特徴とする(メタ)アクリルアミド系ポリマーである。

(a) 一般式(1)



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $R^2 \sim R^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下のアルキル基を表す（但し、 $R^2 \sim R^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー
前記課題を解決するための手段である本発明は、

(3) 前記(1)に記載のモノマー(a)、モノマー(b)、及びモノマー(c)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノ

ノマーを添加することの特徴とする前記（１）に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造方法である。

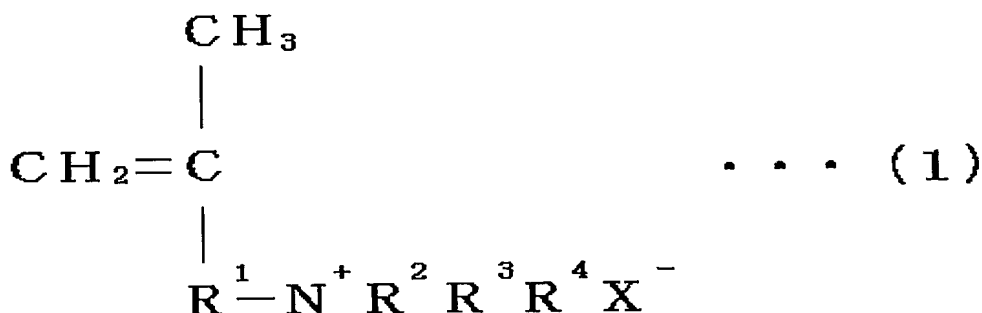
前記課題を解決するための手段である本発明は、

（４） 前記（２）に記載のモノマー（ａ）、モノマー（ｂ）、モノマー（ｃ）、及び架橋剤（ｄ）よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することの特徴とする前記（２）に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造方法である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

（５） 下記一般式（１）で示されるモノマー（ａ）と、下記モノマー（ｂ）と、下記モノマー（ｃ１）と、下記モノマー（ｃ２）と、架橋剤（ｄ）とを重合してなることを特徴とする（メタ）アクリルアミド系ポリマーである。

（ａ） 一般式（１）



〔式中、 R^1 は炭素数１～４のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数２以下アルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

（ｂ）（メタ）アクリルアミド、

（ｃ１）（メタ）アリルスルホン酸（塩）、

（ｃ２）上記モノマー（ａ）と上記モノマー（ｃ１）を除くイオン性モノマー

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(6) 前記(5)に記載のモノマー(a)、モノマー(b)、モノマー(c 1)、モノマー(c 2)、及び架橋剤(d)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする前記(5)に記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーの製造方法である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(7) 前記重合が(e)尿素類化合物の存在下で行われてなることを特徴とする前記(1)、(2)、及び(5)のいずれかに記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーである。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(8) 前記重合が(e)尿素類化合物の存在下で行われることを特徴とする前記(3)、(4)、及び(6)のいずれかに記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーの製造方法である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(9) 前記(1)、(2)、(5)、及び(7)のいずれか一項に記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(10) 前記(1)、(2)、(5)、及び(7)のいずれかに記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品が紙力増強剤であることを特徴とする前記(9)に記載の製紙用薬品である。

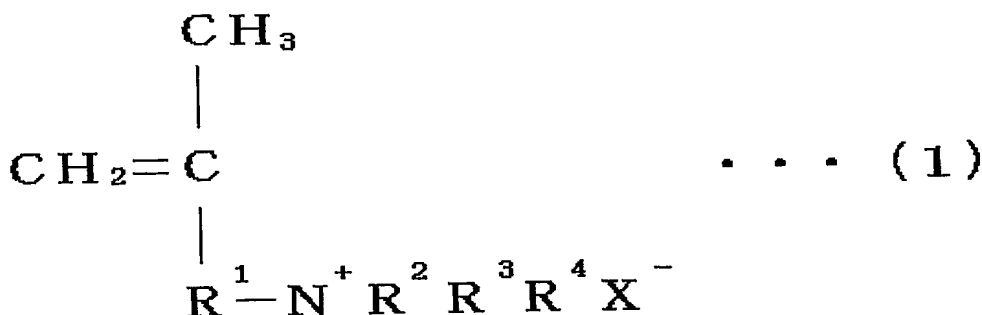
前記課題を解決するための手段である本発明は、

(11) 前記(9)又は(10)に記載の製紙用薬品を含有する紙である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるモノマー(a)は下記一般式(1)で示される化合物であり、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。また、これらは粉体でも、溶液でも使用することができる。

(a) 一般式(1)



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数22以下のアルキル基である（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕

前記 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、プロピレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、ブチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）であり、メチレン基が好ましい。前記 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数22以下のアルキル基（但し $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）、好ましくは炭素数22以下のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルキルアミン基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アリール基、または $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二つが結合して環状構造になった基である。具体的には、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ がメチル基、エチル基、ブチル基、ステアリル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基であり、これらは同一の置換基であっても良いし、異なる置換基の組み合わせであっても良い。環状構造の具体例として、窒素原子、 R^3 、及び R^4 によるモルホリン骨格構造が挙げられる。また $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか一種、二種、又は三種がヒドロキシエチル基であり、残る $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ が水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

X^- は、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、及び硝酸等の無機酸類、又はギ酸、酢酸、シュウ酸、及びプロピオン酸等のカルボン酸を始めとする有機酸類にお

けるアニオンであり、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- であることが好ましく、 Cl^- であることがより好ましい。

前記一般式(1)で示されるモノマー(a)としては、例えば、2-プロペン-1-アミニウム、N, N, N, 2-テトラメチル、クロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N, N-ジエチル-2-メチル、ハイドロクロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N, N, N-トリエチル-2-メチル、クロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N, N, N-トリブチル-2-メチル、クロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N, N, 2-トリメチル-N-オクタデシル、クロライド、ベンゼンメタンアミニウム、N, N-ジメチル-N-(2-メチル-2-プロペニル)、クロライド、N-メチル-N-(2-メチル-2-プロペニル) モルホリニウム、クロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N-ヒドロキシエチル-N, N, 2-トリメチル、クロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N, N-ジヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル、クロライド、2-プロペン-1-アミニウム、N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル、ハイドロクロライドを挙げることができる。

本発明で用いるモノマー(b)としての(メタ)アクリルアミドは、2-プロペンアミド(即ち、アクリルアミド)、又は2-メチル-2-プロペンアミド(即ち、メタクリルアミド)である。より好ましいモノマー(b)は2-プロペンアミドである。これらは、粉体でも、溶液でも使用することができる。

本発明で用いるモノマー(c)である、一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマーとしては、アニオン性モノマー、及びカチオン性モノマーが挙げられ、これらは一種単独で、又は二種以上を用いることができ、求めるポリマーの性質によって種々選択できる。

前記アニオン性モノマーとしては、カルボキシル基含有モノマー(これは、カルボキシル基を含有する重合性ビニルモノマーと言う意味である。)、スルホン酸基含有モノマー(これは、スルホン酸基を含有する重合性ビニルモノマーと言う意味である。)、リン酸基含有モノマー(これは、リン酸基を含有する重合性ビニルモノマーと言う意味である。)が挙げられる。

前記カルボキシル基含有モノマーとしては、2-プロペン酸（即ち、アクリル酸）、2-メチル-2-プロペン酸（即ち、メタクリル酸）、トランス-3-フェニルプロペン酸（即ち、けい皮酸）、及びトランス-2-ブテン酸（即ち、クロトン酸）等の不飽和モノカルボン酸、N-（1-カルボキシルメチロール）-2-プロペンアミド（即ち、2-アクリルアミドグリコリック酸）、及びN-（1-カルボキシルメチロール）-2-メチル-2-プロペンアミド（即ち、2-メタクリルアミドグリコリック酸）等のグリオキシル酸、トランス-2-ブテンジオイックアシッド（即ち、フマル酸）、シス-2-ブテンジオイックアシッド（即ち、マレイン酸）、2-メチレンブタンジオイックアシッド（即ち、イタコン酸）、（Z）-2-メチル-2-ブテンジオイックアシッド（即ち、シトラコン酸）、及びトランス、トランス-2, 4-ヘキサジエンジオイックアシッド（即ち、ムコン酸）等の不飽和ジカルボン酸、プロペン-シス-1, 2, 3-トリカルボン酸（即ち、アコニット酸）、3-ブテン-1, 2, 3-トリカルボン酸、及び4-ペンテン-1, 2, 4-トリカルボン酸等の不飽和トリカルボン酸、1-ペンテン-1, 1, 4, 4-テトラカルボン酸、4-ペンテン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、及び3-ヘキセン-1, 1, 6, 6-テトラカルボン酸等の不飽和テトラカルボン酸が挙げられる。

前記スルホン酸基含有モノマーとしては、例えば、エチレンスルホン酸（即ち、ビニルスルホン酸）、4-エチレンベンゼンスルホン酸（即ち、スチレンスルホン酸）、2-プロペン-1-スルホン酸（即ち、アリルスルホン酸）、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸（即ち、メタリルスルホン酸）、及び2-メチル-N-プロペノイル-2-アミノプロパンスルホン酸（即ち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）等が挙げられる。

前記リン酸基含有モノマーとしてはエチレンホスホン酸（即ち、ビニルホスホン酸）、及び1-フェニルエチレンホスホン酸（即ち、1-フェニルビニルホスホン酸）等が挙げられる。

また、カルボキシル基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、及びリン酸基含有モノマーの塩類も使用することができる。前記カルボキシル基含有モノマ

一、前記スルホン酸基含有モノマー、又は前記リン酸基含有モノマーの塩としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩等が挙げられる。

これらは、一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記アニオン性モノマーの中でも好適なアニオン性モノマーは不飽和ジカルボン酸であり、より好ましくは２－メチレンブタンジオイックアシッド（即ち、イタコン酸）である。

前記カチオン性モノマーとしては、１級アミノ基を有するビニルモノマー、２級アミノ基を有するビニルモノマー、３級アミノ基を有するビニルモノマー、及び４級アンモニウム塩類を有するビニルモノマー等が挙げられる。

前記１級アミノ基を有するビニルモノマーとしては、２－プロペニルアミン（即ち、アリルアミン）、２－メチルー２－プロペニルアミン（即ち、メタリルアミン）、及びこれらの塩等を挙げることができる。これらの塩類としては塩酸塩、及び硫酸塩等の無機酸塩類、並びにギ酸塩、及び酢酸塩等の有機酸塩類が挙げられる。

前記２級アミノ基を有するビニルモノマーとしては、ジ（２－プロペニル）アミン（即ち、ジアリルアミン）、ジ（２－メチルー２－プロペニル）アミン（即ち、ジメタリルアミン）、及びこれらの塩等を挙げることができる。これらの塩類としては塩酸塩、及び硫酸塩等の無機酸塩類、並びにギ酸塩、及び酢酸塩等の有機酸塩類が挙げられる。

また、前記２級アミノ基を有するビニルモノマーとして、２－プロペニルアミン（即ち、アリルアミン）、及び２－メチルー２－プロペニルアミン（即ち、メタアリルアミン）等の前記１級アミノ基を有するビニルモノマーと、メチルクロライド、及びメチルブロマイド等のアルキルハライド、ベンジルクロライド、及びベンジルブロマイド等のアラルキルハライド、ジメチル硫酸、及びジエチル硫酸等のジアルキル硫酸、エピクロロヒドリン等のいずれかとの反応により２級アミンの酸塩としたモノマーが挙げられる。

前記３級アミノ基を有するビニルモノマーとしては、例えばN，N－ジメチルー２－プロペロイロキシエチルアミン（即ち、ジメチルアミノエチルアクリレー

ト)、N,N-ジメチルー2-(2-メチルプロペロイロキシ)エチルアミン(即ち、ジメチルアミノエチルメタクリレート)、N,N-ジエチルー2-プロペロイロキシエチルアミン(即ち、ジエチルアミノエチルアクリレート)、N,N-ジエチルー2-(2-メチルプロペロイロキシ)エチルアミン(即ち、ジエチルアミノエチルメタクリレート)、N,N-ジメチルー3-プロペロイロキシプロピルアミン(即ち、ジメチルアミノプロピルアクリレート)、N,N-ジメチルー3-(2-メチルプロペロイロキシ)プロピルアミン(即ち、ジメチルアミノプロピルメタクリレート)、N,N-ジエチルー3-プロペロイロキシプロピルアミン(即ち、ジエチルアミノプロピルアクリレート)、及びN,N-ジエチルー3-(2-メチルプロペロイロキシ)プロピルアミン(即ち、ジエチルアミノプロピルメタクリレート)等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、N,N-ジメチルー3-プロペロイルアミノプロピルアミン(即ち、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド)、N,N-ジメチルー3-(2-メチルプロペロイルアミノ)プロピルアミン(即ち、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド)、N,N-ジエチルー3-プロペロイルアミノプロピルアミン(即ち、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド)、及びN,N-ジエチルー3-(2-メチルプロペロイルアミノ)プロピルアミン(即ち、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド)等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類、並びにこれらの塩等を挙げることができる。これらの塩類としては塩酸塩、及び硫酸塩等の無機酸塩類、並びにギ酸塩、及び酢酸塩等の有機酸塩類が挙げられる。

また、前記3級アミノ基を有するビニルモノマーとして、ジ(2-プロペニル)アミン(即ち、ジアリルアミン)、及びジ(2-メチルー2-プロペニル)アミン(即ち、ジメタリルアミン)等の前記2級アミノ基を有するビニルモノマーと、メチルクロライド、及びメチルブロマイド等のアルキルハライド、ベンジルクロライド、及びベンジルブロマイド等のアラルキルハライド、ジメチル硫酸、及びジエチル硫酸等のアルキル硫酸、エピクロロヒドリン等のいずれかとの反応により3級アミンの酸塩としたモノマーが挙げられる。

前記4級アンモニウム塩類を有するビニルモノマーとしては、N,N-ジメチ

ルーN, N-ジ(2-プロペニル)アンモニウムクロライド(即ち、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)、N, N-ジメチルーN, N-ジ(2-メチルー2-プロペニル)アンモニウムクロライド(即ち、ジメタリルジメチルアンモニウムクロライド)、N, N-ジエチルーN, N-ジ(2-プロペニル)アンモニウムクロライド(即ち、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド)、及びN, N-ジエチルーN, N-ジ(2-メチルー2-プロペニル)アンモニウムクロライド(即ち、ジエチルジメタリルアンモニウムクロライド)等が挙げられる。

また、前記4級アンモニウム塩類を有するビニルモノマーとして、前記3級アミノ基を有するビニルモノマーと4級化剤との反応によって得られるビニルモノマーが挙げられる。前記4級化剤としては、メチルクロライド、及びメチルブロマイド等のアルキルハライド、ベンジルクロライド、及びベンジルブロマイド等のアラルキルハライド、ジメチル硫酸、及びジエチル硫酸等のアルキル硫酸、エピクロロヒドリン、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、並びにグリシジルトリアルキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。具体的にはN, N, N-トリメチルー2-[(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エタンアミニウムクロライド(即ち、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド)、N, N, N-トリメチルー2-[(2-メチルー1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エタンアミニウムクロライド(即ち、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド)、N, N-ジメチルーN-[2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド(即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド)、N, N-ジメチルーN-[2 [(2-メチルー1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド(即ち、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド)、N, N-ジメチルーN-[2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] プロピル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド(即ち、アクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド)、及びN, N-ジメチルーN-[2 [(2-メチルー1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] プロピ

ル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、メタクリロイルオキシプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 等が挙げられる。

これらの1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、又は4級アンモニウム塩類を有するビニルモノマーは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

本発明で用いるモノマー (c 1) である (メタ) アリルスルホン酸 (塩) は、2-プロペン-1-スルホン酸 (即ち、アリルスルホン酸)、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸 (即ち、メタリルスルホン酸)、及びこれらスルホン酸モノマーのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩等であり、より好ましいモノマー (c 1) は2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸のナトリウム塩である。これらは、粉体でも、溶液でも使用することができる。

本発明で用いる架橋剤 (d) としては、不飽和結合を持つ、ジ (メタ) アクリレート類、ビス (メタ) アクリルアミド類、ジビニルエステル類、ビニル基と連鎖移動点とを持つことで架橋作用を持つモノマー、並びにビニル基と反応性基とを持つことで架橋作用を持つモノマー等の2官能性モノマー、3官能性ビニルモノマー、及び4官能性ビニルモノマー等の多官能性ビニルモノマー等を挙げることができる。なお、この発明においては架橋剤 (d) なる用語を使用するが、この架橋剤 (d) は重合性を有するモノマーでもある。また架橋剤 (d) として前記の他に水溶性アジリジニル化合物、水溶性多官能エポキシ化合物、及びシリコン系化合物等も挙げることができ、これらは、一種単独で用いても良いし、二種以上を併用してもよい。

前記ジ (メタ) アクリレート類としては、例えば、1, 2-ジ (プロペロイロキシ) エタン (即ち、エチレングリコールジアクリレート)、1, 2-ジ (2-メチルプロペロイロキシ) エタン (即ち、エチレングリコールジメタクリレート)、1-プロペロイロキシ-2- (2-プロペロイロキシエトキシ) エタン (即ち、ジエチレングリコールジアクリレート)、1- (2-メチルプロペロイロキシ) -2- (2- (2-メチルプロペロイロキシ) エトキシ) エタン (即ち、ジ

エチレングリコールジメタクリレート)、1, 2-ジ(2-プロペロイロキシエトキシ)エタン(即ち、トリエチレングリコールジアクリレート)、1, 2-ジ(2-(2-メチルプロペロイロキシ)エトキシ)エタン(即ち、トリエチレングリコールジメタクリレート)、1, 2-ジ(プロペロイロキシ)プロパン(即ち、プロピレングリコールジアクリレート)、1, 2-ジ(2-メチルプロペロイロキシ-2-メチルプロペロイロキシ)プロパン(即ち、プロピレングリコールジメタクリレート)、1, 2-ジプロペロイロキシ-3-プロパノール(即ち、グリセリンジアクリレート)、1, 3-ジプロペロイロキシ-2-プロパノール(即ち、グリセリンジアクリレート)、1, 2-ジ(2-メチルプロペロイロキシ)-3-プロパノール(即ち、グリセリンジメタクリレート)、及び1, 3-ジ(2-メチルプロペロイロキシ)-2-プロパノール(即ち、グリセリンジメタクリレート)等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記ビス(メタ)アクリルアミド類としては、例えばジ(プロペロイルアミノ)メタン(即ち、N, N-メチレンビスアクリルアミド)、ジ(2-メチルプロペロイルアミノ)メタン(即ち、N, N-メチレンビスメタクリルアミド)、1, 2-ジ(プロペロイルアミノ)エタン(即ち、エチレンビスアクリルアミド)、1, 2-ジ(2-メチルプロペロイルアミノ)エタン(即ち、エチレンビスメタクリルアミド)、1, 6-ジ(プロペロイルアミノ)ヘキサン(即ち、ヘキサメチレンビスアクリルアミド)、1, 6-ジ(2-メチルプロペロイルアミノ)ヘキサン(即ち、ヘキサメチレンビスメタクリルアミド)、ジ(プロペロイルアミノ)エタノイックアシッド(即ち、N, N-ビスアクリルアミド酢酸)、ジ(プロペロイルアミノ)エタノイルオキシメタン(即ち、N, N-ビスアクリルアミド酢酸メチル)、(ジ(プロペロイルアミノ)メチル)ベンゼン(即ち、N, N-ベンジリデンビスアクリルアミド)、及びN, N-ビス(プロペロイルアミノメチル)カルボニルジアミド(即ち、N, N-ビス(アクリルアミドメチレン)尿素)等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記ジビニルエステル類としては、例えば、ジエチニルヘキサジオリオネート（即ち、アジピン酸ジビニル）、ジエチニルデカンジオリオネート（即ち、セバシン酸ジビニル）、ジ（２－プロペニル）ートランス－２－ブテンジオリオネート（即ち、ジアリルフタレート）、ジ（２－プロペニル）－シス－２－ブテンジオリオネート（即ち、ジアリルマレート）、及びジ（２－プロペニル）ブタンジオリオネート（即ち、ジアリルサクシネート）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記以外の２官能性モノマーとしては、例えば、（２－プロペニル）プロペネート（即ち、アリルアクリレート）、２－メチルー（２－プロペニル）プロペネート（即ち、アリルメタクリレート）、１，４－ジエチニルベンゼン（即ち、ジビニルベンゼン）、及び１，４－ジ（２－メチルーエチル）ベンゼン（即ち、ジイソプロペニルベンゼン）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記ビニル基と連鎖移動点とを持つことで架橋作用を持つモノマーとしては、例えば、N，N－ジメチルー２－プロペンアミド（即ち、N，N－ジメチルメタクリルアミド）、N，N－ジメチルー２－メチルー２－プロペンアミド（即ち、N，N－ジメチルメタクリルアミド）、N，N－ジエチルー２－プロペンアミド（即ち、N，N－ジエチルアクリルアミド）、及びN，N－ジエチルー２－メチルー２－プロペンアミド（即ち、N，N－ジエチルメタクリルアミド）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記ビニル基と反応性基とを持つことで架橋作用を持つモノマーとしては、例えば、N－メチロール－２－プロペンアミド（即ち、N－メチロールアクリルアミド）、（１，２－エポキシプロピル）プロペネート（即ち、グリシジルアクリレート）、及び（１，２－エポキシプロピル）２－メチループロペネート（即ち、グリシジルメタクリレート）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記３官能性ビニルモノマーとしては、例えば、トリ（プロペロイロキシ）メ

タン（即ち、トリアクリルホルマール）、トリ（２－プロペニル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（即ち、トリアリルイソシアヌレート）、Ｎ，Ｎ－ジ（２－プロペニル）－２－プロペンアミド（即ち、Ｎ，Ｎ－ジアリルアクリルアミド）、Ｎ，Ｎ－ジ（２－プロペニル）－２－メチル－２－プロペンアミド（即ち、Ｎ，Ｎ－ジアリルメタクリルアミド）、トリ（２－プロペニル）アミン（即ち、トリアリルアミン）、及びトリ（２－プロペニル）－１，２，４－ベンゼントリカルボキシレート（即ち、トリアリルトリメリテート）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記４官能性ビニルモノマーとしては、例えば、１，３－ジ（プロペロイロキシ）－２，２－ジ（プロペロイロキシメチル）プロパン（即ち、テトラメチロールメタンテトラアクリレート）、テトラ（２－プロペニル）－１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボキシレート（即ち、テトラアリルピロメリテート）、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（２－プロペニル）－１，４－ジアミノブタン（即ち、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラアリル－１，４－ジアミノブタン）、テトラ（２－プロペニル）アミン（塩）（即ち、テトラアリルアミン（塩））、及び１，１，２，２－テトラ（プロペニル）オキシエタン（即ち、テトラアリルオキシエタン）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記水溶性アジリジニル化合物としては、例えば、テトラメチロールメタン－トリーβ－アジリジニルプロピオネート、トリメチロールプロパン－トリーβ－アジリジニルプロピオネート、及び４，４’－ビス（エチレンイミンカルボニルアミノ）ジフェニルメタン等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記水溶性多官能エポキシ化合物としては、例えば、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、

二種以上を併用しても良い。

前記シリコン系化合物としては、例えば、3-（プロペロイロキシ）メチルトリメトキシシラン（即ち、3-アクリロイロキシメチルトリメトキシシラン）、3-（2-メチルプロペロイロキシ）メチルトリメトキシシラン（即ち、3-メタクリロイロキシメチルトリメトキシシラン）、3-（プロペロイロキシ）プロピルジメトキシメチルシラン（即ち、3-アクリロイロキシプロピルジメトキシメチルシラン）、3-（2-メチルプロペロイロキシ）プロピルジメトキシメチルシラン（即ち、3-メタクリロイロキシプロピルジメトキシメチルシラン）、3-（プロペロイロキシ）プロピルトリメトキシシラン（即ち、3-アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン）、3-（2-メチルプロペロイロキシ）プロピルトリメトキシシラン（即ち、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン）、3-（プロペロイロキシ）プロピルメチルジクロロシラン（即ち、3-アクリロイロキシプロピルメチルジクロロシラン）、3-（2-メチルプロペロイロキシ）プロピルメチルジクロロシラン（即ち、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジクロロシラン）、3-（プロペロイロキシ）オクタデシルトリアセトキシシラン（即ち、3-アクリロイロキシオクタデシルトリアセトキシシラン）、3-（2-メチルプロペロイロキシ）オクタデシルトリアセトキシシラン（即ち、3-メタクリロイロキシオクタデシルトリアセトキシシラン）、3-（プロペロイロキシ）-2, 5-ジメチルヘキシルジアセトキシメチルシラン（即ち、3-アクリロイロキシ-2, 5-ジメチルヘキシルジアセトキシメチルシラン）、3-（2-メチルプロペロイロキシ）-2, 5-ジメチルヘキシルジアセトキシメチルシラン（即ち、3-メタクリロイロキシ-2, 5-ジメチルヘキシルジアセトキシメチルシラン）、及びビニルジメチルアセトキシシラン等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

本発明においては、重合に際し、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）以外の他のモノマー（「モノマー（f）」と称することがある。）を使用することもできる。このモノマー（f）の例としては、ノ

ニオン性ビニルモノマーを挙げることができる。ノニオン性ビニルモノマーとしては、例えば、N-置換-プロペンアミド（即ち、N-置換-アクリルアミド）、N-置換-2-メチル-プロペンアミド（即ち、N-置換-メタクリルアミド）、プロペロイロキシアルキル（即ち、アクリル酸エステル）、2-メチルプロペロイロキシアルキル（即ち、メタクリル酸エステル）、プロペロイロキシヒドロキシアルキル（即ち、アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル）、2-メチルプロペロイロキシヒドロキシアルキル（即ち、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル）、2-プロペンニトリル（即ち、アクリロニトリル）、2-メチル-2-プロペンニトリル（即ち、メタクリロニトリル）、1-フェニルエチレン（即ち、スチレン）、スチレン誘導体、1-アセトキシエチレン（即ち、酢酸ビニル）、1-プロピオキシエチレン（即ち、プロピオン酸ビニル）、及び1-メトキシエチレン（即ち、メチルビニルエーテル）等を挙げることができ、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

前記した各種の、N-置換-プロペンアミド（即ち、N-置換-アクリルアミド）、N-置換-2-メチルプロペンアミド（即ち、N-置換-メタクリルアミド）としては、N-メチルプロペンアミド（即ち、N-メチルアクリルアミド）、N-メチル-2-メチルプロペンアミド（即ち、N-メチルメタクリルアミド）、N-エチルプロペンアミド（即ち、N-エチルアクリルアミド）、N-エチル-2-メチルプロペンアミド（即ち、N-エチルメタクリルアミド）、N-（2-プロピル）プロペンアミド（即ち、N-イソプロピルアクリルアミド）、N-（2-プロピル）-2-メチルプロペンアミド（即ち、N-イソプロピルメタクリルアミド）、N-（t-オクチル）プロペンアミド（即ち、N-t-オクチルアクリルアミド）、及びN-（t-オクチル）-2-メチルプロペンアミド（即ち、N-t-オクチルメタクリルアミド）等を挙げることができる。

本発明における、（e）尿素類化合物としては例えば、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、及びグアニジル尿素のリン酸塩、硫酸塩等が挙げられる。これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。中でも、尿素が好ましい。尿素類化合物の一部を重合中、もしくは重合後、添加して

も良い。また、尿素類化合物の全量を重合終了後に添加してもよいが、製紙用薬品の性能面から見て、重合開始前に加えておくのが望ましい。

本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマーにおける前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）（即ち、モノマー（c1）、及びモノマー（c2））、及び架橋剤（d）の各成分の配合量は、得られる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品を使用して紙を製造した場合における、紙の内部結合強度、破裂強度等の紙力や、抄紙時の濾水性や微細繊維、填料等の歩留等の性能を十分に考慮して決定することができる。

本発明に係る製紙用薬品および（メタ）アクリルアミド系ポリマーの性状の面からは、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）を用いる場合には、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分の総和100モル%に対し、モノマー（a）が通常0.01～5モル%、好ましくは0.01～2モル%、モノマー（b）が通常55～99.89モル%、好ましくは78～98.99モル%、モノマー（c）が通常0.1～40モル%、好ましくは1～20モル%であり、アニオン性モノマー、カチオン性モノマーの比率は製紙用薬品の性能の面から、任意に選択できる。また、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）と共重合することができる前記以外の他のモノマー（f）は、5モル%以下で使用する事ができる。

前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の成分を用いる場合には、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分の総和100モル%に対し、モノマー（a）が通常0.01～5モル%、好ましくは0.01～2モル%、モノマー（b）が通常52～99.889モル%、好ましくは77～98.985モル%、モノマー（c）が通常0.1～40モル%、好ましくは1～20モル%であり、アニオン性モノマー、カチオン性モノマーの比率は製紙用薬品の性能の面から、任意に選択でき、架橋剤（d）が通常0.001～3モル%、好ましくは0.005～1モル%である。また、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）と共重合することができる前記以外の他のモノマー（f）は、5モ

ル%以下で使用する事ができる。

前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分を用いる場合には、前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分の総和 100 モル% に対し、モノマー (a) が通常 0.01 ~ 5 モル%、好ましくは 0.01 ~ 2 モル%、モノマー (b) が通常 52 ~ 99.889 モル%、好ましくは 77 ~ 98.985 モル%、モノマー (c 1) が通常 0.01 ~ 2 モル%、好ましくは 0.01 ~ 1 モル%、モノマー (c 2) が通常 0.09 ~ 38 モル%、好ましくは 0.99 ~ 19 モル% であり、アニオン性モノマー、カチオン性モノマーの比率は製紙用薬品の性能の面から、任意に選択でき、架橋剤 (d) が通常 0.001 ~ 3 モル%、好ましくは 0.005 ~ 1 モル% である。また、モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) と共重合することができる前記以外の他のモノマー (f) は、5 モル% 以下で使用する事ができる。

前記 (e) 尿素類化合物の添加量は、全モノマーの重量に対して、固形分の 50 重量% 以下、より好ましくは 30 重量% 以下が望ましい。尿素類化合物の存在下で、本発明の重合を行うことにより、更に紙力増強等の効果に優れる (メタ) アクリルアミド系ポリマーを合成することができる。また、これらの尿素類化合物を添加することにより、製紙用薬品の粘度安定性が向上するという特徴も併せ持つ。

本発明における重合を行うにあたり、公知の重合方法を採用することができる。重合において重合開始剤を用いる場合には、従来から公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、及びジ-tert-ブチルパーオキシド等の過酸化物、臭素酸ナトリウム、及び臭素酸カリウム等の臭素酸塩、過ホウ素酸ナトリウム、及び過ホウ素酸アンモニウム等の過ホウ素酸塩、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、及び過炭酸アンモニウム等の過炭酸塩、並びに過リン酸ナトリウム、

過リン酸カリウム、及び過リン酸アンモニウム等の過リン酸塩を使用することができる。これらは、一種単独でも使用できるが、二種以上組み合わせて使用しても良く、また、還元剤と併用してレドックス系重合剤として使用することもできる。前記還元剤としては、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸水素塩、及びメタ重亜硫酸ナトリウム等のメタ重亜硫酸塩、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、並びにアルドース等の還元糖等を挙げることができる。また、これらの還元剤は一種を単独で用いても良いし、二種以上併用しても良い。また、上記以外として、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス - (2, 4' - ジメチルバレロニトリル)、1, 1 - アゾビス - (シクロヘキサノール - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、及び4, 4' - アゾビス - (4 - シアノペンチオニックアシッド) (即ち、4, 4' - アゾビス - (4 - シアノ吉草酸))、並びにその塩等のアゾ系重合開始剤を用いることもできる。通常、重合開始剤を、モノマー溶液に添加し重合を開始する。但し、未反応のモノマーの低減を目的として、重合開始剤の一部を重合途中に追添加しても良い。また放射線、電子線、又は紫外線を照射する方法を用いることができる。またこれらの手法は一種単独でも使用できるが、二種以上組み合わせて使用しても良い。

また、本発明における重合には、必要に応じて従来公知の連鎖移動剤を適宜使用できる。

従来公知の連鎖移動剤としては、分子内に1個ないし複数個の水酸基を有する化合物、分子内に1個ないし複数個のメルカプト基を有する化合物、及び分子内に1個または複数個の炭素 - 炭素不飽和結合を有する化合物等を挙げることができる。

前記分子内に1個ないし複数個の水酸基を有する化合物として、例えばエタノール、2 - プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、及びグリセリン等のアルコール類、並びにポリエチレンオキサイド、及びポリグリセリン等のオリ

ゴマー及びポリマー類、並びにグルコース、アスコルビン酸、及びショ糖等の糖類、並びにビタミン類を挙げることができる。

前記分子内に1個ないし複数個のメルカプト基を有する化合物として、例えば、ブチルメルカプタン、メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグリコール酸アルキルエステル、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸アルキルエステル、チオグリセリン、及びシステアミン等、並びにその塩等を挙げることができる。

前記分子内に1個ないし複数個の炭素—炭素不飽和結合を有する化合物として例えば2-プロペノール（即ち、アリルアルコール）、2-メチルー2-プロペノール（即ち、メタリルアルコール）、及びそのエステル誘導体、2-プロペニルハライド（即ち、アリルハライド）、2-メチルー2-プロペニルハライド（即ち、メタリルハライド）、3-ブテニックアシッド（即ち、アリルカルボン酸）、3-メチルー3-ブテニックアシッド（即ち、メタリルカルボン酸）、及びそのエステル誘導体、2-プロペニルスルフィド類（即ち、アリルスルフィド類）、2-メチルー2-プロペニルスルフィド類（即ち、メタリルスルフィド類）、2-プロペニルメルカプタン類（即ち、アリルメルカプタン類）、及び2-メチルー2-プロペニルメルカプタン類（即ち、メタリルメルカプタン類）等を挙げることができる。

更に、従来公知の連鎖移動剤として、ジブチルパーオキシサイド等の過酸化物や、次亜リン酸を挙げることができる。

本発明における（メタ）アクリルアミド系ポリマーの合成は、通常、次の（i）、（ii）、または（iii）に記載する手順に従って行われる。

（i）一括重合として、窒素等の不活性ガス雰囲気下、所定の反応容器にモノマー類と、溶媒である水（有機溶媒を併用することがあっても良い）と、必要に応じて上記連鎖移動剤とを仕込み、攪拌下、上記重合開始剤を加えて重合を開始することで、本発明の（メタ）アクリルアミド系ポリマーが得られる。

（ii）分割添加重合として、あらかじめモノマー類をモノマー類（A）とモノマー類（B）とに分割し、窒素等の不活性ガス雰囲気下、所定の反応容器にモ

ノマー類（A）と、溶媒である水（有機溶媒を併用することがあっても良い）と、必要に応じて上記連鎖移動剤とを仕込み、攪拌下、上記重合開始剤を加えて重合を開始する。このモノマー類（A）、及びモノマー類（B）と、本発明におけるモノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）との関連については、後述する。次いで、上記モノマー類（A）の重合開始直後、もしくは重合途中、もしくは重合終了後に、モノマー類（B）を添加する。モノマー類（B）の添加後、更に加熱、重合することで、本発明の（メタ）アクリルアミド系ポリマーが得られる。ここでモノマー類（B）の添加は一度に行っても良いし、モノマー類（B）の成分を分割して多段階で添加しても良いし、モノマー類（B）を水溶液（有機溶媒を併用することがあっても良い）として添加しても良い。またモノマー類（B）が液体、あるいは水溶液（有機溶媒を併用することがあっても良い）であれば、滴下を行っても良い。

（i i i）滴下重合として、窒素等の不活性ガス雰囲気下、所定の反応容器に溶媒である水（有機溶媒を併用することがあっても良い）、必要に応じて上記連鎖移動剤を仕込み、攪拌下、モノマー類と、溶媒である水（有機溶媒を併用することがあっても良い）と、必要に応じて上記連鎖移動剤とを仕込んだ溶液を滴下し、同時に上記重合開始剤を加えて重合を開始する。滴下終了後、必要に応じて更に加熱し、これによって重合することで、本発明の（メタ）アクリルアミド系ポリマーが得られる。

重合方法としては、通常行われるように全モノマーを一括して反応容器に入れたものを重合させること、または全モノマーを反応容器に滴下することで重合させることもできるが、本発明におけるモノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）からなるモノマー類を、モノマー類（A）とモノマー類（B）とに分けて分割添加重合することが好ましい。この場合、初期段階で重合させるモノマー類をモノマー類（A）、重合途中で添加する残余のモノマー類をモノマー類（B）とする。

前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加

することを特徴とする本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造方法につき、製紙用薬品、及び（メタ）アクリルアミド系ポリマーの性状の面からは、モノマー類（A）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分を含有するモノマーが好ましい。モノマー類（B）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（c）成分のみを含有するモノマー、及び前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分を含有するモノマーが好ましい。

前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造方法につき、製紙用薬品、及び（メタ）アクリルアミド系ポリマーの性状の面からは、モノマー類（A）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分を含有するモノマーが好ましい。モノマー類（B）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（c）を単独で含有するモノマー、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分を含有するモノマー、及び前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分を含有するモノマーが好ましい。

前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c1）、モノマー（c2）、及び架橋剤（d）の各成分よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造方法につき、製紙用薬品、および（メタ）ア

クリルアミド系ポリマーの性状の面からは、モノマー類 (A) は、前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分の少なくとも一成分を含有すればよく、モノマー類 (B) は、前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分の少なくとも一成分を含有すればよい。

中でも、前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分からなるモノマー類 (A) と、前記モノマー (c 2) を単独で含有するモノマー、前記モノマー (a)、モノマー (b)、及びモノマー (c 2) の各成分を含有するモノマー、モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、及びモノマー (c 2) の各成分を含有するモノマー、及び前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分を含有するモノマーよりなる群から選択されるいずれかのモノマーからなるモノマー類 (B) との組合せ、

前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分からなるモノマー類 (A) と、前記モノマー (c 1)、及びモノマー (c 2) の各成分を含有するモノマー、前記モノマー (b)、モノマー (c 1)、及びモノマー (c 2) の各成分を含有するモノマー、及び前記モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分を含有するモノマーよりなる群から選択されるいずれかのモノマーからなるモノマー類 (B) との組合せ、及び

前記モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分からなるモノマー類 (A) と、前記モノマー (a)、及びモノマー (c 2) の各成分を含有するモノマー、前記モノマー (a)、モノマー (b)、及びモノマー (c 2) の各成分を含有するモノマー、及び前記モノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) の各成分を含有するモノマーよりなる群から選択されるいずれかのモノマーからなるモノマー類 (B) との組合せが好ましい。

モノマー類 (A)、及びモノマー類 (B) の総和 100 モル%に対するモノマ

一類 (B) の添加量は、通常、モノマー類 (B) がモノマー (b) を含まない場合は、通常 0.1 ~ 40 モル%、好ましくは 1 ~ 20 モル%であり、モノマー類 (B) がモノマー (b) を含む場合は、通常 10 ~ 70 モル%、好ましくは 20 ~ 60 モル%である。モノマー類 (B) の添加は、モノマー類 (B) の成分を一度に全て添加しても良いし、モノマー類 (B) の成分を分割して多段階にわたって順次添加しても良い。モノマー類 (B) が複数のモノマー成分からなる場合は、複数のモノマーの混合物として添加しても良いし、モノマー類 (B) の各々のモノマーをそれぞれ個別に添加しても良い。またモノマー類 (B) が液体、あるいは水溶液 (有機溶媒を併用することがあっても良い) であれば、滴下しても良い。

モノマー類 (B) を滴下する場合の滴下時間は、通常 5 ~ 60 分、好ましくは 10 ~ 30 分である。モノマー類 (B) が複数のモノマー成分からなる場合は、複数のモノマーの混合物として滴下しても良いし、又は各々のモノマーをそれぞれ個別に滴下しても良い。

重合温度は、通常のラジカル重合が起こる範囲であれば特に制限はないが、通常は 50 ~ 95 °C の範囲で行われる。

本発明の (メタ) アクリルアミド系ポリマーには、重合時、または重合後にキレート剤を加えても良い。キレート剤としては、金属イオンに配位する各種のものを使用できるが、本発明では、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、及び乳酸等から選ばれる一種または二種以上を使用するのが好ましい。特に好ましいのはクエン酸である。

また、本発明における重合において、本発明の目的を損なわない程度で、水溶性高分子存在下での重合を行うこともできる。水溶性高分子には澱粉類、ポリビニルアルコール類、セルロース類、及びガム類等が挙げられる。

前記重合操作により (メタ) アクリルアミド系ポリマーを含有する重合生成液が得られる。この重合生成液に含まれる (メタ) アクリルアミド系ポリマーの固形分濃度は、通常 5 ~ 35 重量%である。また、前記重合生成液の、ブルックフィールド回転粘度計にて測定した 25 °C における粘度は、通常は、100,000

0 mPa・s 以下、好ましくは 20, 000 mPa・s 以下である。前記重合生成液を利用して本発明に係る製紙用薬品が形成される。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品が、従来の組成で製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品に比べて、紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果（層間強度向上効果とも称する。）、表面紙力向上効果（層間強度向上効果とも称する。）、特にサイズ度向上効果が優れる理由は、不明であるが、以下のように推測することができる。第一は、前記一般式（1）で示されるポリマーの粘度を低下させる機能を持つカチオン性モノマーを使用し、自由度の高いポリマー末端にカチオンを配置することができた結果として、前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーとアニオン性であるパルプとの相互作用が強まったと考えられることである。第二は、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つモノマーとしてカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとの併用が可能になったことから、イオンバランスの最適化が従来よりの的確になったと考えられることである。第三は、高分子鎖の運動の自由度の高いポリマー末端にカチオン性、およびアニオン性を配置することができたため、従来よりもさらに強固なイオンコンプレックスが形成されたと考えられることである。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品は、紙を製造する際に、パルプスラリーに添加することで紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、サイズ度向上効果を発揮する内添用紙力増強剤、濾水性向上剤、歩留り向上剤、サイズ助剤、多層抄き紙の抄紙直後、抄き合わせ前の湿紙表面にスプレー等により塗工することによる、多層抄き紙の層間強度向上効果を発揮する層間強度向上剤、紙表面に塗工することで紙力増強効果を発揮する外添用紙力増強剤等に用いることができる。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する重合生成液をそのまま、或いは水（有機溶媒を含有することがあっても良い）で希釈するなどして製紙用薬品として用いる場合、パルプ原料として、クラフトパルプ、及びサルファイトパルプ等の晒、又は未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプ

、及びサーモメカニカルパルプ等の晒、又は未晒高収率パルプ、並びに新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙、及び脱墨古紙等の古紙パルプのいずれも使用することができる。また、前記パルプ原料としては前記パルプ原料と、石綿、ポリアミド、ポリエステル、及びポリオレフィン等との混合物も使用することができる。

本発明の製紙用薬品を内添用紙力増強剤として使用する際には、本発明により合成された前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品を単独で使用しても良いし、アニオン性（メタ）アクリルアミド系ポリマー、マンニヒ変性（メタ）アクリルアミド系ポリマー、ホフマン変性（メタ）アクリルアミド系ポリマー、及び硫酸バンド等と前記製紙用薬品とを併用しても良い。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品を内添用製紙用薬品として用いた場合、各々の紙種に要求される物性を発現させるために、他の製紙用薬品を併用させることもできる。併用される他の製紙用薬品としては、例えば、填料、染料、酸性抄紙用ロジン系サイズ剤、弱酸性ロジン系サイズ剤、中性抄紙用ロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー系サイズ剤、アルケニルコハク酸無水物系サイズ剤、特殊変性ロジン系サイズ剤等の酸性、弱酸性、中性、及びアルカリ性抄紙用サイズ剤、合成サイズ剤、湿潤紙力向上剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤、並びに消泡剤等が挙げられる。これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。填料としては、クレー、タルク、酸化チタン、重質又は軽質炭酸カルシウム等を挙げることができる。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品をサイズ助剤として用いた場合、パルプスラリーのpHによるサイズ度向上効果への影響が従来の製紙用薬品に比べて少なく、特にパルプスラリーのpHが6以上の時に従来の製紙用薬品との性能差が大きい。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品を層間強度向上剤として使用する場合、（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する重合生成液を水（有機溶媒を含有することがあっても良い）で希釈して得られた希釈液を抄紙直後の湿紙表面にスプレー等により塗工する。このように塗工された湿紙と、これとは別に調製された抄紙直後の湿紙とを抄き合わせ、

この抄き合わされた湿紙を脱水して乾燥することにより、多層抄き紙が製造される。なお、湿紙表面に前記希釈液をスプレーして塗工する代わりに、乾燥した紙表面に前記希釈液をスプレー等により塗工し、抄き合わせることも有効である。

本発明の製紙用薬品を層間強度向上剤として使用する場合に、本発明により合成された前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する重合生成液をそのまま、又は水（有機溶媒を含有することがあっても良い）で希釈してなる希釈液をスプレーしても良いが、従来より層間強度向上剤として使用されている澱粉、変性澱粉、カゼイン、及びカルボキシメチルセルロース等の他の製紙用薬品も、各々の紙種に要求される物性を発現させるために、前記重合生成液又は前記希釈液に前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーと共に含めても良い。

本発明により製造される（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品を外添用紙力増強剤として使用する場合に、前記製紙用薬品として前記重合生成液、または水（有機溶媒を含有することがあっても良い）で希釈して得られる希釈液を公知の方法により紙や板紙に塗工することができる。塗工操作には、例えば、サイズプレス、フィルムプレス、ゲートロールコーター、ブレードコーター、キャレンダー、バーコーター、ナイフコーター、及びエアーナイフコーター等を用いることができ、またスプレー塗工操作を行うこともできる。

本発明の製紙用薬品を外添用紙力増強剤として使用する場合に、本発明により合成された前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する重合生成液をそのまま、または水（有機溶媒を含有することがあっても良い）で希釈して得られる希釈液を塗工しても良いが、この重合生成液又は希釈液に、澱粉、酸化澱粉、カチオン化澱粉、及び両性澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、本発明の（メタ）アクリルアミド系ポリマー以外の（メタ）アクリルアミド系ポリマー等の天然または合成の水溶性高分子を含有させてもよく、また、前記重合生成液又は希釈液と併用しても良い。また表面サイズ剤、防滑剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、防錆剤、離型剤、難燃剤、及び染料等、各々の紙種に要求される物性を発現させるために、これらを前記重合生成液又は希釈液に含有させてもよく、またこれらと前記重合生成液又は希

釈液と併用しても良い。

本発明の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有させた紙は、例えば前記本発明の製紙用薬品を用いて抄紙した紙、製紙用薬品を湿紙に塗工した抄き合せ紙、製紙用添薬品を塗工した紙等として、得られるが、その得られる紙としては、例えば、PPC用紙、インクジェット記録用紙、レーザープリンター用紙、フォーム用紙、アート紙、キャスト紙、及び上質コート紙等の印刷情報用紙、写真用印画紙、クラフト紙、及び純白ロール紙等の包装用紙、その他のノート用紙、書籍用紙、印刷用紙、及び新聞用紙等の洋紙、マニラボール、白ボール、チップボール、及び高級白板等の紙器用板紙、ライナー、中芯原紙、並びに紙管原紙等が挙げられる。

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、%は特に表示がない限り、重量基準による。

（一般式（1）で示されるモノマーの合成法）

（合成例1） （2-プロペン-1-アミニウム，N，N，N，2-テトラメチル，クロライド（PATMC）の合成）

30%トリメチルアミン147.78g（0.75モル）に1-クロロ-2-メチル-2-プロペン45.28g（0.50モル）を、反応温度が40℃を越えないように、室温でゆっくりと滴下し、滴下後50℃で3時間反応させた。反応終了後、溶媒留去によりトリメチルアミンを除き、その後凍結乾燥を行うことで2-プロペン-1-アミニウム，N，N，N，2-テトラメチル，クロライドの白色粉末73.30g（0.49モル、収率98%）を得た。また得られた2-プロペン-1-アミニウム，N，N，N，2-テトラメチル，クロライドは、¹H NMR（400MHz）によりその構造を確認した。

（合成例2） （2-プロペン-1-アミニウム，N，N-ジエチル-2-メチル，ハイドロクロライド（PADEMHC）の合成）

ジエチルアミン54.86g（0.75モル）と1-クロロ-2-メチル-2

ープロペン 45.28 g (0.50 モル) とをクロロホルム (100.14 g) に溶解させ、水酸化ナトリウム 20.0 g を加え、70℃で15時間反応させた。反応終了後、クロロホルム溶液を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄することで、未反応のジエチルアミン、ジエチルアミン塩酸塩、および水酸化ナトリウムを除き、N, N-ジエチルー2-メチルー2-プロペン-1-アミンのクロロホルム溶液を得た。クロロホルム溶液に4N塩酸水溶液150 gを加え、N, N-ジエチルー2-メチルー2-プロペン-1-アミンを塩酸塩化してから水相に抽出し、凍結乾燥により水分を除去することで2-プロペン-1-アミニウム, N, N-ジエチルー2-メチル, ハイドロクロライドの白色粉末60.57 g (0.37 モル、収率74%)を得た。また、得られた2-プロペン-1-アミニウム, N, N-ジエチルー2-メチル, ハイドロクロライドは、 ^1H NMR (400 MHz) によりその構造を確認した。

(合成例3) (2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリエチルー2-メチル, クロライド (PAT EMC) の合成)

トリエチルアミン50.60 g (0.50 モル) と1-クロロ-2-メチルー2-プロペン45.28 g (0.50 モル) とを2-プロパノール (95.88 g) に溶解させ、80℃で15時間反応させた。反応終了後、溶媒留去により2-プロパノールを除くことで2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリエチルー2-メチル, クロライドの白色粉末94.91 g (0.49 モル、収率99%)を得た。また得られた2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリエチルー2-メチル, クロライドは、 ^1H NMR (400 MHz) によりその構造を確認した。

(合成例4、5、6) (2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリブチルー2-メチル, クロライド (PAT BMC)、2-プロペン-1-アミニウム, N, N, 2-トリメチルーN-オクタデシル, クロライド (PAT MOD C)、ベンゼンメタンアミニウム, N, N-ジメチルーN-(2-メチルー2-プロペニル), クロライド (BMADMMPC) の合成)

組成や反応条件を表1に示すように変えた以外は、合成例3と同様に行い、得

られた生成物の構造は、 ^1H NMR (400MHz) により確認した。

(合成例 7、8、9) (N-メチル-N-(2-メチル-2-プロペニル)モルホリニウム クロライド (MMPMC)、2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, N, 2-トリメチル, クロライド (PAHETMC)、2-プロペン-1-アミニウム, N, N-ジヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル, クロライド (PADHEDMC) の合成)

組成や反応条件を表 1 に示すように変えた以外は合成例 1 と同様に行い、生成物の構造は、 ^1H NMR (400MHz) により確認した。

(合成例 10) (2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル, ハイドロクロライド (PAHEDMHC) の合成)

2-ヒドロキシ-N-メチルエチルアミン 56.33 g (0.75 モル) と水 101.61 g に水酸化ナトリウム 20.0 g を加えた後、1-クロロ-2-メチル-2-プロペン 45.28 g (0.50 モル) を室温下、ゆっくりと滴下する。滴下終了後 80℃ で 15 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 150 g を加え、炭酸ナトリウム水溶液で洗浄することで、未反応の 2-ヒドロキシ-N-メチルエチルアミン、2-ヒドロキシ-N-メチルエチルアミン塩酸塩、および水酸化ナトリウムを除き、N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル-2-プロペン-1-アミンのクロロホルム溶液を得た。クロロホルム溶液に 4 N 塩酸水溶液 150 g を加え、N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル-2-プロペン-1-アミンを塩酸塩化し水相に抽出し、凍結乾燥により水分を除去することで 2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル, ハイドロクロライドの白色粉末 55.50 g (0.34 モル、収率 67%) を得た。また得られた 2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル, ハイドロクロライドは、 ^1H NMR (400MHz) によりその構造を確認した。

【表 1】

合成例	モノマー(a)	メチルクロライド (モル)	アミン	溶媒	(g)	反応濃度 (%)	その他	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収率 (%)
合成例1	PATMC	0.5	トリメチルアミン	H ₂ O	103.45(*1)	46.4		50	3	98
合成例2	PADEMHG	0.5	ジエチルアミン	CHCl ₃	100.14	50	NaOH: 20.0g	70	15	74
合成例3	PATEMC	0.5	トリエチルアミン	IPA	95.88	50		80	15	99
合成例4	PATBMC	0.5	トリブチルアミン	IPA	137.96	50		80	15	31
合成例5	PATMODC	0.5	N,N-ジメチルオクチルアミン	IPA	195.07	50		80	15	82
合成例6	BMADMMPC	0.5	N,N-ジメチルヘキシルアミン	IPA	112.88	50		80	10	95
合成例7	MMPMC	0.5	N-メチルモルホリン	H ₂ O	31.95	75		80	10	99
合成例8	PAHETMC	0.5	N,N-ジメチルアミエチル	H ₂ O	29.95	75		80	5	99
合成例9	PADHEDMC	0.5	N,N-シクロヘキシルメチルアミン	H ₂ O	34.95	75		80	5	99
合成例10	PAHEDMHG	0.5	2-ヒドロキシ-N-メチルエチルアミン	H ₂ O	101.61	50	NaOH: 20.0g	80	15	67

(*1): 合成例1の水は30%メチルアミン水溶液由来

IPA: 2-プロパノール, CHCl₃: 四塩化炭素

PATMC: 2-プロパノール-1-アミン, N,N,N2-トリメチル, クロライド
 PADEMHG: 2-プロパノール-1-アミン, N,N-ジエチル-2-メチル, ハイドロクロライド
 PATEMC: 2-プロパノール-1-アミン, N,N,N-トリエチル-2-メチル, クロライド
 PATBMC: 2-プロパノール-1-アミン, N,N,N-トリブチル-2-メチル, クロライド
 PATMODC: 2-プロパノール-1-アミン, N,N2-トリメチル-N-オクチル, クロライド
 BMADMMPC: ヘキサメチルアミン, N,N-ジメチル-N-(2-メチル-2-プロパノール), クロライド
 MMPMC: N-メチル-N-(2-メチル-2-プロパノール)-モルホリン, クロライド
 PAHETMC: 2-プロパノール-1-アミン, N-ヒドロキシエチル-N,N2-ジメチル, クロライド
 PADHEDMC: 2-プロパノール-1-アミン, N,N-シクロヘキシル-N2-ジメチル, クロライド
 PAHEDMHG: 2-プロパノール-1-アミン, N-ヒドロキシエチル-N2-ジメチル, ハイドロクロライド

(実施例 1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した 1 リットル四つ口フラスコに、水 417.49 g、モノマー類 (A) として、50% 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 水溶液 192.84 g (66.30 モル%)、N, N-ジメチル-2-(2-メチルプロペロイロキシ) エチルアミン (即ち、ジメチルアミノエチルメタクリレート) 6.44 g (2.0 モル%)、2-メチレンブタンディオイクアシッド (即ち、イタコン酸) 4.00 g (1.5 モル%)、5% 2-プロペン-1-アミニウム, N, N; N, 2-テトラメチル, クロライド水溶液 12.26 g (0.20 モル%) を仕込み、30% 硫酸水溶液で pH 3.0 に調整した。次いで、窒素ガス雰囲気下、60℃ に昇温させ、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 4.68 g を加え、20 分で 90℃ まで昇温させた。反応温度が 90℃ になった時点で、水 5.65 g、50% 2-プロペンアミド水溶液 81.35 g (27.95 モル%)、76% N, N-ジメチル-N-[2[(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 水溶液 10.90 g (1.5 モル%)、2-メチレンブタンディオイクアシッド 1.33 g (0.5 モル%)、5% 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N, 2-テトラメチル, クロライド水溶液 3.06 g (0.05 モル%) から成るモノマー類 (B) を 10 分かけて滴下し、85℃ で重合を行った。モノマー類 (B) の滴下 20 分後に 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 9.34 g を加え、さらに 85℃ で重合を行った。25℃ における推定粘度が 6,000~8,000 mPa・s になった時点で、冷却し、反応を停止した。固形分 20.4%、pH 3.9、粘度 (25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用) 6,210 mPa・s のポリマー溶液 (A-1) を得た。また、得られたポリマー溶液 (A-1) における未反応 2-プロペンアミドの定量を行った結果 (¹H NMR (400 MHz) 使用)、使用した全モノマー (100 モル%) に対し、0.03 モル% の未反応 2-プロペンアミドが観測された。得られた (メタ) アクリルアミド系ポリマー (A-1) の性状を表 3 に示す。

(比較例 1 ～ 3)

モノマー類 (A)、モノマー類 (B) の組成を表 2 に示すように変えた以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた (メタ) アクリルアミド系ポリマー (a-1) ～ (a-3) の性状を表 3 に示す。なお、比較例 1、2 は重合中ゲル化してしまい、性状の測定はできなかった。

【表 2】

アクリルアミド系 ポリマー		モノマー(a) (モル%)	モノマー(b) (モル%)	モノマー(c) アニオン性 (モル%)	モノマー(c) カチオン性 (モル%)	(g)成分 (モル%)	モノマー類(A) モノマー類(B) 合計モル(%)	重合濃度 (%)
実施例1	A-1	モノマー類(A)	PATMC /0.20	AAm /66.30	IA/1.5	DM/2.0	70.0	20
		モノマー類(B)	PATMC /0.05	AAm /27.95	IA/0.5	DABz/1.5	30.0	
比較例1	a-1	モノマー類(A)		AAm /66.5	IA/1.5	DM/2.0	70.0	20
		モノマー類(B)		AAm /28.0	IA/0.5	DABz/1.5	30.0	
比較例2	a-2	モノマー類(A)		AAm /61.5	IA/1.5	DM/2.0	70.0	20
		モノマー類(B)		AAm /27.0	IA/0.5	DABz/1.5	30.0	
比較例3	a-3	モノマー類(A)		AAm /66.45	IA/1.5	DM/2.0	70.0	20
		モノマー類(B)		AAm /27.99	IA/0.5	DABz/1.5	30.0	

(g)成分:ポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物

表 2 についての注

A A m : 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 、
 I A : 2-メチレンブタンジオイックアシッド (即ち、イタコン酸) 、
 D M : N, N-ジメチルー2- (2-メチルプロペロイロキシ) エチルアミン (即ち、ジメチルアミノエチルメタクリレート) 、
 D A B z : N, N-ジメチルーN- [2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 、
 P A T M C : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N, 2-テトラメチル, クロライド、
 A L A : 2-プロペニルアミン (即ち、アリルアミン) 、
 N a H₂ P O₂ : 次亜リン酸

【表 3】

アクリルアミド系 ポリマー		固形分 (%)	pH	粘度 (mPa·s)	未反応AAm (モル%)
実施例1	A-1	20.4	3.9	6210	0.03
比較例1	a-1	—	—	—	—
比較例2	a-2	—	—	—	—
比較例3	a-3	20.4	3.8	6900	0.09

「—」はゲル化により測定できなかったことを示す。

(実施例 2)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した1リットル四つ口フラスコに、水394.14g、50%2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 水溶液259.10g (92.93モル%)、2-メチレンブタンジオイックアシッド (即ち、イタコン酸) 5.10g (2.0モル%)、76%N, N-ジメチルーN- [2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 水溶液17.40g (2.5モル%)、76%N, N-ジメチルーN- [2 [(2-メチルー1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、メタクリロイル

オキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 水溶液 10.98 g (1.5モル%)、2-メチルプロペロイロキシメチル (即ち、メタクリル酸メチル) 0.98 g (0.5モル%)、5% 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリエチル-2-メチル, クロライド水溶液 41.33 g (0.55モル%)、0.5% トリ (プロペロイロキシ) メタン (即ち、トリアクリルホルマー) 水溶液 19.55 g (0.02モル%) を仕込み、30% 硫酸水溶液で pH 3.0 に調整した。次いで、窒素ガス雰囲気下、60℃ に昇温させ、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 4.68 g を加え、20分 で 90℃ まで昇温させ、その後、85℃ で重合を行った。重合開始 1 時間後、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 9.34 g を加え、さらに 25℃ における推定粘度が 6,000~8,000 mPa・s になった時点で、冷却し、反応を停止した。固形分 20.3%、pH 3.8、粘度 (25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用) 7,910 mPa・s のポリマー溶液 (B-1) を得た。また、得られたポリマー溶液 (B-1) における未反応 2-プロペンアミドの定量を行った結果 (¹H NMR (400MHz) 使用)、使用した全モノマー (100モル%) に対し、0.02モル% の未反応 2-プロペンアミドが観測された。(メタ) アクリルアミド系ポリマー (B-1) の性状を表 5 に示す。

(比較例 4~8)

モノマー水溶液の組成を表 4 に示すように変えた以外は、実施例 2 と同様に行った。得られた (メタ) アクリルアミド系ポリマー (b-1) ~ (b-5) の性状を表 5 に示す。なお、比較例 4~6 は重合中ゲル化してしまい、性状の測定はできなかった。

【表 4】

アクリルアミド系 ポリマー	モ/マ- (a) (モル%)	モ/マ- (b) (モル%)	モ/マ- (c) アニオン性 (モル%)	モ/マ- (c) カチオン性 (モル%)	架橋剤 (d) (モル%)	モ/マ- (c1) (モル%)	その他 モ/マ- (f) (モル%)	(g)成分 (モル%)	重合濃度 (%)
実施例2	B-1	AAm /92.93	IA/2.0	DABz/2.5 DMBz/1.5	TAF/0.02		MMA/0.5		20
比較例4	b-1	AAm /91.48	IA/2.0	DABz/1.5 DMBz/2.5	TAF/0.02	SAS/2.5			20
比較例5	b-2	AAm /91.48	IA/2.0	DABz/1.5 DMBz/2.5	TAF/0.02			MALA/2.5	20
比較例6	b-3	AAm /91.48	IA/2.0	DABz/1.5 DMBz/2.5	TAF/0.02			ALA/2.5	20
比較例7	b-4	AAm /93.73	IA/2.0	DABz/1.5 DMBz/2.5	TAF/0.02			NaH ₂ PO ₂ /0.25	20
比較例8	b-5	AAm /93.53	IA/2.0	DABz/1.5 DMBz/2.5	TAF/0.02	SMAS /0.45			20

(g)成分: ポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物

表 4 についての注

A A m : 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 、

I A : 2-メチレンブタンedioイックアシッド (即ち、イタコン酸) 、

MMA : 2-メチルプロペロイロキシメチル (即ち、メタクリル酸メチル) 、

D M B z : N, N-ジメチル-N- [2 [(2-メチル-1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 、

D A B z : N, N-ジメチル-N- [2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 、

P A T E M C : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリエチル-2-メチル, クロライド、

T A F : トリ (プロペロイロキシ) メタン (即ち、トリアクリルホルマール) 、

S M A S : 2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム (即ち、メタリルスルホン酸ナトリウム) 、

S A S : 2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム (即ち、アリルスルホン酸ナトリウム) 、

M A L A : 2-メチル-2-プロペン-1-オール (即ち、メタリルアルコール) 、

A L A : 2-プロペニルアミン (即ち、アリルアミン) 、

N a H ₂ P O ₂ : 次亜リン酸

【表 5】

アクリルアミド系 ポリマー		固形分 (%)	pH	粘度 (mPa·s)	未反応AAm (モル%)
実施例2	B-1	20.3	3.8	7910	0.02
比較例4	b-1	—	—	—	—
比較例5	b-2	—	—	—	—
比較例6	b-3	—	—	—	—
比較例7	b-4	20.7	3.5	6090	0.09
比較例8	b-5	20.7	3.3	7720	0.07

「—」はゲル化により測定できなかったことを示す。

(実施例 3)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した 1 リットル四つ口フラスコに、水 391.94 g、モノマー類 (A) として 50% 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 水溶液 270.64 g (92.98 モル%)、2-メチルー N-プロペノイル-2-アミノプロパンスルホン酸、(即ち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) 2.12 g (0.5 モル%)、N, N-ジメチルー 2- (2-メチルプロペロイロキシ) エチルアミン (即ち、ジメチルアミノエチルメタクリレート) 6.44 g (2.0 モル%)、76% N, N-ジメチルー N- [2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 水溶液 14.54 g (2.0 モル%)、5% ベンゼンメタンアミニウム, N, N-ジメチルー N- (2-メチルー 2-プロペニル) クロライド水溶液 46.22 g (0.50 モル%)、0.5% トリ (プロペロイロキシ) メタン (即ち、トリアクリルホルマール) 水溶液 20.42 g (0.02 モル%) を仕込んだ。次いで、窒素ガス雰囲気下、60℃ に昇温させ、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 4.68 g を加え、20 分で 90℃ まで昇温させた。反応温度が 90℃ になった時点で、2-メチレンブタンジオイックアシッド (即ち、イタコン酸) 5.33 g (2.0 モル%) から成るモノマー類 (B) を一度に添加し、85℃ で重合を行った。モノマー類 (B) の添加 30 分後に 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 9.34 g を加え、さらに 85℃ で重合を行った。

。25℃における推定粘度が6,000~8,000 mPa・sになった時点で、冷却し、反応を停止した。固形分20.7%、pH3.6、粘度(25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用)6,050 mPa・sのポリマー溶液(C-1)を得た。また、得られたポリマー溶液(C-1)における未反応2-プロペンアミドの定量を行った結果(¹H NMR(400MHz)使用)、未反応2-プロペンアミドは観測されず、¹H NMRの定量限界以下であった。得られた(メタ)アクリルアミド系ポリマー(C-1)の性状を表7に示す。

(実施例4)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した1リットル四つ口フラスコにモノマー類(A)として、水374.89g、キレート剤としてクエン酸0.8gを仕込み、さらに50%2-プロペンアミド(即ち、アクリルアミド)水溶液201.92g(71.16モル%)、N,N-ジメチル-2-(2-メチルプロペロイロキシ)エチルアミン(即ち、ジメチルアミノエチルメタクリレート)4.71g(1.5モル%)、2-メチレンブタンディオイクアシッド(即ち、イタコン酸)5.19g(2.0モル%)、1%ジ(プロペロイルアミノ)メタン(即ち、メチレンビスアクリルアミド)12.31g(0.04モル%)、5%N-メチル-N-(2-メチル-2-プロペニル)モルホリニウムクロライド水溶液22.96g(0.30モル%)を仕込み、30%硫酸水溶液でpH3.0に調整した。次いで、窒素ガス雰囲気下、60℃に昇温させ、5%過硫酸アンモニウム水溶液4.68gを加え、20分で90℃まで昇温させた。反応温度が90℃になった時点で、水23.51g、50%2-プロペンアミド水溶液62.28g(21.95モル%)、76%N,N-ジメチル-N-[2[(1-オキソ-2-プロペニル)オキシ]エチル]ベンゼンメタンアミニウムクロライド(即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド)水溶液17.71g(2.5モル%)、65%エチレンホスホン酸(即ち、ビニルホスホン酸)1.66g(0.5モル%)、5%N-メチル-N-(2-メチル-2-プロペニル)モルホリニウムクロライド水溶液3.83g(0.05モル%)から成るモノマー類(B)を10分かけて滴下し、85

℃で重合を行った。モノマー類 (B) の滴下 20 分後に 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 9.34 g を加え、さらに 85℃で重合を行った。25℃における推定粘度が 6,000 ~ 8,000 mPa・s になった時点で、冷却し、反応を停止した。固形分 20.3 %、pH 3.6、粘度 (25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用) 6,350 mPa・s のポリマー溶液 (C-2) を得た。また、得られたポリマー溶液 (C-2) における未反応 2-プロペンアミドの定量を行った結果 (¹H NMR (400 MHz) 使用)、使用した全モノマー (100 モル %) に対し、0.03 モル % の未反応 2-プロペンアミドが観測された。得られた (メタ) アクリルアミド系ポリマー (C-2) の性状を表 7 に示す。

(実施例 5 ~ 13、比較例 9、10)

モノマー類 (A)、モノマー類 (B) の組成を表 6 に示すように変えた以外は、実施例 4 と同様に行った。得られた (メタ) アクリルアミド系ポリマー (C-3) ~ (C-11)、(c-1)、(c-2) の性状を表 7 に示す。

【表 6】

アクリルアミド系 ポリマー			モノマー(a) (モル%)	モノマー(b) (モル%)	モノマー(c) アニオン性 (モル%)	モノマー(c) カチオン性 (モル%)	架橋剤(d) (モル%)	モノマー(e1) (モル%)	その他 モノマー(f) (モル%)	モノマー類(A) モノマー類(B) 合計モル(%)	重合濃度 (%)
実施例3	C-1	モノマー類(A)	BMADMMPC /0.50	AAm /92.98	AMPS/0. 5	DM/2.0 DABz/2.0	TAF/0.02			98.0	20
		モノマー類(B)			IA/2.0					2.0	
実施例4	C-2	モノマー類(A)	MMPMC /0.30	AAm /71.16	IA/2.0	DM/1.5	MBAAm/0.04			75.0	20
		モノマー類(B)	MMPMC /0.05	AAm /21.95	VPA/0.5	DABz/2.5				25.0	
実施例5	C-3	モノマー類(A)	PADEMHC /0.30	AAm /66.18	IA/2.0	DM/1.5	MBAAm/0.02			70.0	20
		モノマー類(B)	PADEMHC /0.05	AAm /26.93	IA/0.5	DABz/2.5	MBAAm/0.02			30.0	
実施例6	C-4	モノマー類(A)	PATBMC /0.30	AAm /66.18	IA/2.0	DM/1.5	MBAAm/0.02			70.0	20
		モノマー類(B)	PATBMC /0.05	AAm /26.93	IA/0.5	DABz/2.5	MBAAm/0.02			30.0	
実施例7	C-5	モノマー類(A)	PATEMC /0.30	AAm /71.10	IA/2.0	DPA/1.5	DMAAm/0.1			75.0	20
		モノマー類(B)	PATEMC /0.05	AAm /21.85	IA/0.5	DABz/2.5	DMAAm/0.1			25.0	
実施例8	C-6	モノマー類(A)	PATMC /0.30	AAm /61.69	IA/1.0	DPA/2.0	TAF/0.01			65.0	20
		モノマー類(B)	PATMC /0.05	AAm /31.44	IA/1.5	DMBz/2.0	TAF/0.01			35.0	
実施例9	C-7	モノマー類(A)	PAHEDMHC /0.35	AAm /46.05	IA/2.0	DPA/1.5	DMAAm/0.1			50.0	20
		モノマー類(B)	PAHEDMHC /0.10	AAm /46.80	IA/0.5	DABz/2.5	DMAAm/0.1			50.0	
実施例10	C-8	モノマー類(A)	PADHEDMC /0.30	AAm /55.68	IA/2.0	DM/1.5	MBAAm/0.02		AN/0.5	60.0	20
		モノマー類(B)	PADHEDMC /0.05	AAm /36.85	IA/0.5	DMBz/1.0 DABz/1.5	DMAAm/0.1			40.0	
実施例11	C-9	モノマー類(A)	PAHETMC /0.30	AAm /66.67	IA/0.5	DM/2.0	TAF/0.01 MBAAm/0.02		NIPAM/0.5	70.0	20
		モノマー類(B)	PAHETMC /0.05	AAm /25.95	IA/2.0	DMBz/2.0				30.0	
実施例12	C-10	モノマー類(A)	PAHETMC /0.27	AAm/46.93 MAAm/5.0	IA/2.0	DABz/0.7	DMAAm/0.1			55.0	20
		モノマー類(B)	PATMODC /0.03	AAm /40.37	IA/0.5	DM/2.5 DABz/1.5	DMAAm/0.1			45.0	
実施例13	C-11	モノマー類(A)	PAHETMC /0.16	AAm /51.88	IA/2.0	DABz/0.7	DMAAm/0.1	SMAS /0.16		55.0	20
		モノマー類(B)	PAHETMC /0.03	AAm /40.34	IA/0.5	DM/2.5 DABz/1.5	DMAAm/0.1	SMAS /0.03		45.0	
比較例9	c-1	モノマー類(A)		AAm /67.05	IA/0.5	DM/2.0	DMAAm/0.1	SMAS /0.35		70.0	20
		モノマー類(B)		AAm /25.85	IA/2.0	DABz/2.0	DMAAm/0.1	SMAS /0.05		30.0	
比較例10	c-2	モノマー類(A)		AAm /51.85	IA/2.0	DABz/0.7	DMAAm/0.1	SMAS /0.35		55.0	20
		モノマー類(B)		AAm /40.35	IA/0.5	DM/2.5 DABz/1.5	DMAAm/0.1	SMAS /0.05		45.0	

表 6 についての注

A A m : 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 、
M A A m : 2-メチル-2-プロペンアミド (即ち、メタクリルアミド) 、
I A : 2-メチレンブタンジオイックアシッド (即ち、イタコン酸) 、
D P A : N, N-ジメチル-2-(2-メチルプロペロイルアミノ) プロピルア
ミン (即ち、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド) 、
D M : N, N-ジメチル-2-(2-メチルプロペロイロキシ) エチルアミン (即ち、ジメチルアミノエチルメタクリレート) 、
D M B z : N, N-ジメチル-N-[2[(2-メチル-1-オキソ-2-プロ
ペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、メタク
リロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 、
D A B z : N, N-ジメチル-N-[2[(1-オキソ-2-プロペニル) オキ
シ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシ
エチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 、
A M P S : 2-メチル-N-プロペノイル-2-アミノプロパンスルホン酸 (即
ち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) 、
V P A : エチレンホスホン酸 (即ち、ビニルホスホン酸) 、
D M A A m : N, N-ジメチル-2-プロペンアミド (即ち、ジメチルアクリル
アミド) 、
M B A A m : ジ (プロペロイルアミノ) メタン (即ち、メチレンビスアクリルア
ミド) 、
T A F : トリ (プロペロイロキシ) メタン (即ち、トリアクリルホルマール) 、
P A T M C : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N, 2-テトラメチル,
クロライド、
P A T E M C : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリエチル-2-
メチル, クロライド、
P A D E M H C : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N-ジエチル-2-メチ
ル, ハイドロクロライド、

PATBMC : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, N-トリメチル-2-メチル, クロライド、

PATMODC : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N, 2-トリメチル-N-オクタデシル, クロライド、

BMADMMPC : ベンゼンメタンアミニウム, N, N-ジメチル-N-(2-メチル-2-プロペニル), クロライド、

MMPMC : N-メチル-N-(2-メチル-2-プロペニル) モルホリニウム, クロライド、

PAHETMC : 2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, N, 2-トリメチル, クロライド、

PADHEDMC : 2-プロペン-1-アミニウム, N, N-ジヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル, クロライド、

PAHEDMHC : 2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, 2-ジメチル, ハイドロクロライド、

SMAS : 2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム (即ち、メタリルスルホン酸ナトリウム)

AN : 2-プロペンニトリル (即ちアクリロニトリル)、

NIPAM : N-(2-プロピル)-プロペンアミド (即ちN-イソプロピルアクリルアミド)

【表 7】

アクリルアミド系 ポリマー		固形分 (%)	pH	粘度 (mPa·s)	未反応AAm (モル%)
実施例3	C-1	20.7	3.6	6050	0(*1)
実施例4	C-2	20.3	3.6	6350	0.03
実施例5	C-3	20.7	3.7	6220	0(*1)
実施例6	C-4	20.7	3.5	6090	0(*1)
実施例7	C-5	20.5	3.6	7850	0(*1)
実施例8	C-6	20.4	3.8	6120	0(*1)
実施例9	C-7	20.5	3.5	7650	0(*1)
実施例10	C-8	20.3	3.8	7890	0(*1)
実施例11	C-9	20.4	3.5	6510	0(*1)
実施例12	C-10	20.3	3.8	6920	0.02
実施例13	C-11	20.5	3.9	7820	0.03
比較例9	c-1	20.6	3.6	6320	0.04
比較例10	c-2	20.2	4.0	7700	0.05

(*1):¹H NMRにて検出不可

(実施例 14)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した 1 リットル四つ口フラスコに、水 454.77 g、モノマー類 (A) として 50% 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 水溶液 170.62 g (62.398 モル%)、2-メチレンブタンedioickアシッド (即ち、イタコン酸) 6.26 g (2.5 モル%)、0.5% トリ (プロペロイロキシ) メタン (即ち、トリアクリルホルマール) 1.92 g (0.002 モル%)、5% 2-メチルー 2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム (即ち、メタリルスルホン酸ナトリウム) 水溶液 6.08 g (0.10 モル%) を仕込んだ。次いで、窒素ガス雰囲気下、60℃ に昇温させ、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 4.38 g を加え、20 分で 90℃ まで昇温させた。重合開始から 30 分後、水 5.27 g、50% 2-プロペンアミド水溶液 81.19 g (29.694 モル%)、76% N, N-ジメチルー N-[2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアンモニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 水溶液 34.14 g (5.0 モル%)、5% 2-プロペン-1-アニウム, N-ヒドロキシエチルー N, N, 2-トリメチル, クロライド水溶液 20.74 g (0.30 モル%)、0.5% トリ (プロペロイロキシ) メタン 5.75 g (0.006 モル%) から成るモノマー類 (B) を 10 分かけて滴下し、90℃ で重合を行った。モノマー類 (B) の滴下後に 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 4.38 g を加え、さらに 90℃ で重合を行った。3 時間反応後、冷却し、反応を停止した。固形分 20.2%、pH 4.5、粘度 (25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用) 5,450 mPa・s のポリマー溶液 (D-1) を得た。また、得られたポリマー溶液 (D-1) における未反応 2-プロペンアミドの定量を行った結果 (¹H NMR (400 MHz) 使用) を行った結果、未反応 2-プロペンアミドは観測されず、¹H NMR の定量限界以下であった。得られた (メタ) アクリルアミド系ポリマー (D-1) の性状を表 9 に示す。

(比較例 11)

モノマー類 (A)、及びモノマー類 (B) の組成を表 8 に示すように変えた以

外は、実施例 1 4 と同様に行った。得られた（メタ）アクリルアミド系ポリマーの性状を表 9 に示す。

【表 8】

アクリルアミド系 ポリマー		モノマー(a) (モル%)	モノマー(b) (モル%)	モノマー(c) アミン性 (モル%)	モノマー(c) カルボン性 (モル%)	架橋剤(d) (モル%)	モノマー(c1) (モル%)	モノマー類(A) モノマー類(B) 合計モル(%)	重合濃度 (%)
実施例14	D-1		AAm /62.398	IA/2.5		TAF/0.002	SMAS /0.10	65.0	20
		PAHETMC /0.30	AAm /29.694		DABz/5.0	TAF/0.006		35.0	
比較例11	d-1		AAm /62.398	IA/2.5		TAF/0.002	SMAS /0.10	65.0	20
			AAm /29.694		DABz/5.0	TAF/0.006	SMAS /0.30	35.0	

表8についての注

A A m : 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 、

I A : 2-メチレンブタンディオイックアシッド (即ち、イタコン酸) 、

D A B z : N, N-ジメチル-N- [2 [(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ] エチル] ベンゼンメタンアミニウムクロライド (即ち、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド) 、

T A F : トリ (プロペロイロキシ) メタン (即ち、トリアクリルホルマール) 、

P A H E T M C : 2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, N, 2-トリメチル, クロライド、

S M A S : 2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム (即ち、メタリルスルホン酸ナトリウム)

【表 9】

アクリルアミド系 ポリマー		固形分 (%)	pH	粘度 (mPa·s)	未反応AAm (モル%)
実施例14	D-1	20.2	4.5	5450	0(*1)
比較例11	d-1	20.3	4.4	2950	0(*1)

(*1):¹H NMRにて検出不可

(実施例 15)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した1リットル四つ口フラスコに、水369.86g、50%2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド) 水溶液353.56g (93.50モル%)、2-メチレンブタンディオイックアシッド (即ち、イタコン酸) 20.76g (6.0モル%)、5%2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N, N, 2-トリメチル, クロライド水溶液47.80g (0.50モル%)を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH3.0に調整した。次いで、窒素ガス雰囲気下、50℃に昇温させ、5%過硫酸アンモニウム水溶液6.06gと2%メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液3.15gを加え、25分で85℃まで昇温させ、そのまま85℃で2時間重合を行った後、冷却し、反応を停止した。得られたポリマー溶液を25%

水酸化ナトリウム水溶液でpH 7に調整し、固形分25.6%、pH 7.0、粘度(25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用)8,290 mPa・sのポリマー溶液(E-1)を得た。また、得られたポリマー溶液(E-1)における未反応2-プロペンアミドの定量を行った結果(^1H NMR (400 MHz) 使用)、未反応2-プロペンアミドは観測されず、 ^1H NMRの定量限界以下であった。得られた(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-1)の性状を表11に示す。

(実施例16)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を付した1リットル四つ口フラスコに、水399.54 g、尿素19.94 g (尿素は尿素とモノマー類の合計の10%)、50%2-プロペンアミド(即ち、アクリルアミド)水溶液318.08 g (93.60モル%)、2-メチレンブタンジオイックアシッド(即ち、イタコン酸)18.66 g (6.0モル%)、5%2-プロペン-1-アミニウム、N-ヒドロキシエチル-N,N,2-トリメチル、クロライド水溶液34.36 g (0.40モル%)を仕込み、25%水酸化ナトリウム水溶液でpH 3.0に調整した。次いで、窒素ガス雰囲気下、50℃に昇温させ、5%過硫酸アンモニウム水溶液5.46 gと2%メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液2.85 gを加え、25分で85℃まで昇温させ、そのまま85℃で2時間重合を行った後、冷却し、反応を停止した。得られたポリマー溶液を25%水酸化ナトリウム水溶液でpH 7に調整し、固形分25.6%、pH 7.0、粘度(25℃、ブルックフィールド回転粘度計使用)7,620 mPa・sのポリマー溶液(E-2)を得た。また、得られたポリマー溶液(E-2)における未反応2-プロペンアミドの定量を行った結果(^1H NMR (400 MHz) 使用)、未反応2-プロペンアミドは観測されず、 ^1H NMRの定量限界以下であった。得られた(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-2)の性状を表11に示す。

【表 10】

アクリルアミド系 ポリマー		モノマー(a) (モル%)	モノマー(b) (モル%)	モノマー(c) アニオン性 (モル%)	尿素 (%)	重合濃度 (%)
実施例15	E-1	PAHETMC /0.50	AAm /93.5	IA/6.0		25
実施例16	E-2	PAHETMC /0.40	AAm /93.6	IA/6.0	10	25

表 10 についての注

AAm: 2-プロペンアミド (即ち、アクリルアミド)、

IA: 2-メチレンブタンジオイックアシッド (即ち、イタコン酸)、

PAHETMC: 2-プロペン-1-アミニウム, N-ヒドロキシエチル-N,
N, 2-トリメチル, クロライド

【表 11】

アクリルアミド系 ポリマー		固形分 (%)	pH	粘度 (mPa·s)	未反応AAm (モル%)
実施例15	E-1	25.6	7.0	8290	0(*1)
実施例16	E-2	25.6	7.0	7620	0(*1)

(*1): ¹H-NMRIにて検出不可

(紙の作製と物性測定)

(実施例 17)

段ボール古紙 (フィラー 12% 含有) を、パルプ濃度 2.4% となる量の硬度 100 p p m の希釈用水で、ビーターを用いてカナディアン・スタンダード・フリーネス 365 まで叩解した。25℃にて硫酸バンドを対パルプ 1.0% (絶乾重量基準)、実施例 1 で製造した (メタ) アクリルアミド系ポリマー (A-1) を対パルプ 0.4% (絶乾重量基準)、弱酸性用ロジンエマルジョンサイズ剤 (日本PMC株式会社製: AL170) を対パルプ 0.2% (絶乾重量基準) を 1 分間隔で順次添加した。このパルプスラリーを電導度 $1500 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ の pH 6.0、25℃の希釈用水で 0.8% に希釈した後、ノーブルアンドウツ

ド製シートマシンにて抄紙して、湿紙を得た。この湿紙を、プレス後、ドラムドライヤーにて100℃80秒間乾燥させて坪量80 g/m²の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表12に示す。

(比較例12)

実施例17において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(A-1)を用いる代わりに、比較例3で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(a-3)を用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表12に示す。

(比較例13)

実施例17において、(メタ)アクリルアミド系ポリマーを用いないこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表12に示す。

【表12】

	アクリルアミド系ポリマー	比破裂強度	内部結合強度 (mJ)	灰分 (%)	ステキトサイズ ¹ 度 (秒)
実施例17	A-1	3.13	289	7.41	12.0
比較例12	a-3	3.04	266	7.36	10.8
比較例13	—	2.58	203	7.16	0.8

(実施例18)

段ボール古紙(フィラー12%含有)を、パルプ濃度2.4%となる量の硬度100 p p mの希釈用水で、ビーターを用いてカナディアン・スタンダード・フリーネス355まで叩解した。25℃にて硫酸バンドを対パルプ3.0%(絶乾重量基準)、実施例2で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(B-1)を対パルプ0.4%(絶乾重量基準)、弱酸性用ロジンエマルジョンサイズ剤(日本PMC株式会社製:AL174)を対パルプ0.2%(絶乾重量基準)を1分間隔で順次添加した。このパルプスラリーを電導度 1500×10^{-4} S/m

の pH 5.5、25℃の希釈用水で0.8%に希釈した後、スウェーデン製シートマシンにて抄紙して、湿紙を得た。この湿紙を、プレス後、ドラムドライヤーにて100℃80秒間乾燥させて坪量80 g/m²の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表13に示す。

(比較例14、15)

実施例18において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(B-1)を用いる代わりに、比較例7、8で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(b-4)又は(b-5)を用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表13に示す。

(比較例16)

実施例18において、(メタ)アクリルアミド系ポリマーを用いないこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表13に示す。

【表13】

	アクリルアミド系ポリマー	比破裂強度	内部結合強度 (mJ)	灰分 (%)	DDT (秒)	ステキトサイズ度 (秒)
実施例18	B-1	3.09	299	7.78	50	24.4
比較例14	b-4	2.93	268	7.54	80	19.3
比較例15	b-5	3.05	296	7.71	53	20.7
比較例16	—	2.47	193	7.39	68	6.1

(実施例19)

段ボール古紙(フィラー12%含有)を、パルプ濃度2.4%となる量の硬度100 p p mの希釈用水で、ビーターを用いてカナディアン・スタンダード・フリーネス358まで叩解した。25℃にて硫酸バンドを対パルプ1.0%(絶乾重量基準)、実施例3で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(C-1)を対パルプ0.4%(絶乾重量基準)、弱酸性用ロジンエマルションサイズ剤(日本PMC株式会社製:AL170)を対パルプ0.2%(絶乾重量基準)を1

分間隔で順次添加した。このパルプスラリーを電導度 $1500 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ の pH 6.0、25℃の希釈用水で0.8%に希釈した後、ノーブルアンドウッド製シートマシンにて抄紙して、湿紙を得た。この湿紙を、プレス後、ドラムドライヤーにて100℃80秒間乾燥させて坪量 80 g/m^2 の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表14に示す。

(実施例20～27)

実施例19において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(C-1)を用いる代わりに、実施例4～11で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(C-2)～(C-9)を各々用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表14に示す。

(比較例17、18)

実施例19において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(C-1)を用いる代わりに、比較例7、9で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(b-4)、(c-1)を用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表14に示す。

(比較例19)

実施例19において、(メタ)アクリルアミド系ポリマーを用いないこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表14に示す。

【表 1 4】

	アクリルアミド系ポリマー	比破裂強度	内部結合強度 (mJ)	灰分 (%)	スケルトンサイズ度 (秒)
実施例19	C-1	3.16	303	7.37	10.3
実施例20	C-2	3.11	288	7.43	10.0
実施例21	C-3	3.11	289	7.36	10.6
実施例22	C-4	3.12	292	7.40	11.6
実施例23	C-5	3.11	288	7.50	12.8
実施例24	C-6	3.15	300	7.43	13.5
実施例25	C-7	3.17	295	7.50	13.7
実施例26	C-8	3.18	304	7.44	13.8
実施例27	C-9	3.17	301	7.50	14.5
比較例17	b-4	3.03	263	7.28	8.8
比較例18	c-1	3.11	285	7.34	7.9
比較例19	-	2.60	207	7.14	1.1

(実施例 2 8、2 9)

段ボール古紙（フィラー 1 2 % 含有）を、パルプ濃度 2 . 4 % となる量の硬度 1 0 0 p p m の希釈用水で、ビーターを用いてカナディアン・スタンダード・フリーネス 3 4 6 まで叩解した。2 5 °C にて硫酸バンドを対パルプ 1 . 0 % （絶乾重量基準）、実施例 1 2、1 3 で製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマー（C-1 0）または（C-1 1）を対パルプ 0 . 4 % （絶乾重量基準）、弱酸性用ロジンエマルジョンサイズ剤（日本 PMC 株式会社製：A L 1 7 4）を対パルプ 0 . 2 % （絶乾重量基準）を 1 分間隔で順次添加した。このパルプスラリーを電導度 $1 5 0 0 \times 1 0^{-4}$ S/m の p H 6 . 0、2 5 °C の希釈用水で 0 . 8 % に希釈した後、ノーブルアンドウッド製シートマシンにて抄紙して、湿紙を得た。この湿紙を、プレス後、ドラムドライヤーにて 1 0 0 °C で 8 0 秒間乾燥させて坪量 8 0 g / m² の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 2 3 °C、R H 5 0 % の条件下で 2 4 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 1 5 に示す。

(比較例 2 0)

実施例 2 8 において、（メタ）アクリルアミド系ポリマー（C-1 0）を用いる代わりに、比較例 1 0 で製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマー（c-2）を用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 2 3 °C、R H 5 0 % の条件下で 2 4 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 1 5 に示す。

(比較例 21)

実施例 28 において、(メタ) アクリルアミド系ポリマーを用いないこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 23℃、RH 50% の条件下で 24 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 15 に示す。

【表 15】

	アクリルアミド系ポリマー	比破裂強度	内部結合強度 (mJ)	灰分 (%)	ステキトサイズ [°] (秒)
実施例 28	C-10	3.20	304	7.79	27.4
実施例 29	C-11	3.14	312	7.85	32.2
比較例 20	C-2	3.08	299	7.80	23.5
比較例 21	—	2.58	210	7.16	1.0

(実施例 30)

BKP (広葉樹対針葉樹のパルプ比が 9 対 1 である混合パルプ) を、パルプ濃度 2.5% となる量の硬度 100 p p m の希釈用水で、ビーターを用いてカナディアン・スタンダード・フリーネス 400 まで叩解した後、炭酸カルシウム (奥多摩工業社製: TP121S) をパルプ 2.0% (絶乾重量基準)、タルク (日本タルク社製) を対パルプ 2.0% (絶乾重量基準) 添加した。40℃ にてこのパルプスラリーに両性デンプン (王子ナショナル社製: Cato3212) を対パルプ 0.6% (絶乾重量基準)、前記実施例 3 で製造した (メタ) アクリルアミド系ポリマー (C-1) を対パルプ 0.2% (絶乾重量基準)、硫酸バンドを対パルプ 1.5% (絶乾重量基準)、及び中性用ロジンエマルジョンサイズ剤 (日本 PMC 株式会社製: CC167) を対パルプ 0.4% (絶乾重量基準)、1 分間隔で順次添加した。このパルプスラリーを電導度 $1000 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ の pH 7.5、40℃ の希釈用水で濃度 0.5% まで希釈した後、希釈したパルプスラリーに炭酸カルシウム (奥多摩工業社製: TP121S) を対パルプ 2.0% (絶乾重量基準)、タルク (日本タルク社製) を対パルプ 8.0% (絶乾重量基準)、歩留り向上剤 (ハイモ社製: NR12MLS) を対パルプ 0.01% (絶乾重量基準) 順次添加した後、ノーブルアンドウッド抄紙機にて抄紙して、湿紙を得た。この湿紙を、プレス後、ドラムドライヤーにて 100℃ 80 秒間乾燥

させ坪量 65 g/m^2 の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 23°C 、RH 50 % の条件下で 24 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 16 に示す。

(実施例 31～38)

実施例 30 において、(メタ) アクリルアミド系ポリマー (C-1) を用いる代わりに、実施例 4～11 で製造した (メタ) アクリルアミド系ポリマー (C-2)～(C-9) を用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 23°C 、RH 50 % の条件下で 24 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 16 に示す。

(比較例 22)

実施例 30 において、(メタ) アクリルアミド系ポリマー (C-1) を用いる代わりに比較例 9 で製造した (メタ) アクリルアミド系ポリマー (c-1) を用いたこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 23°C 、RH 50 % の条件下で 24 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 16 に示す。

(比較例 23)

実施例 30 において、(メタ) アクリルアミド系ポリマーを用いないこと以外は、同様にして手抄き紙を得た。得られた手抄き紙を 23°C 、RH 50 % の条件下で 24 時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表 16 に示す。

【表 16】

	アクリルアミド系ポリマー	比破裂強度	内部結合強度 (mJ)	灰分 (%)	ステキトサイズ (秒)
実施例30	C-1	2.83	218	9.01	17.1
実施例31	C-2	2.75	220	9.04	17.0
実施例32	C-3	2.73	218	9.14	18.6
実施例33	C-4	2.73	219	9.18	17.9
実施例34	C-5	2.83	219	9.22	19.6
実施例35	C-6	2.78	222	9.18	20.0
実施例36	C-7	2.75	220	9.19	20.6
実施例37	C-8	2.76	225	9.23	20.5
実施例38	C-9	2.73	226	9.24	21.1
比較例22	c-1	2.72	218	8.90	15.1
比較例23	—	2.35	167	8.83	11.0

なお上記測定は下記の方法に準じて行った。

比破裂強度・・・J I S P-8112に準拠した。

内部結合強度・・・J A P A N-T A P P I 紙パルプ試験法No. 54に準拠した。

灰分・・・温度を550℃に変更した以外は、J I S P-8128に準拠した。

DDT・・・T a p p i、第56巻、第10号(1973年)の第46頁に記載されている「ダイナミック ドライネッジ ジャー (D y n a m i c D r a i n a g e J a r)」用と同様な装置を用いて、希釈後のパルプスラリー(濃度0.8%)500mlを直径7.5cmのジャーに注ぎ、回転数600rpmで攪拌させながら下部コックを開き、100メッシュの金網にてろ過させ、一定のろ液量になるまでの時間を測定するものであり、濾水性の評価に用いることができる。ろ液量が200gに達するまでの時間を測定した。数値が小さいほど、濾水性が良いことを示している。

ステキヒトサイズ度・・・J I S P-8122に準拠した。

(実施例39)

段ボール古紙(フィラー12%含有)を、パルプ濃度2.4%となる量の硬度100ppmの希釈用水で、ビーターを用いてカナディアン・スタンダード・フリーネス260まで叩解した。25℃にて硫酸バンドを対パルプ3.0%(絶乾重量基準)、内添紙力剤(日本PMC株式会社製:DS457)を対パルプ0.5%(絶乾重量基準)を順次添加した後、pH4.5、25℃の希釈用水でこのパルプスラリーを濃度0.25%まで希釈し、ノーブルアンドウッド抄紙機で、坪量80g/m²の湿紙を2枚製造した。片方の湿紙の片面に、実施例14で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(D-1)の固形分濃度0.40%水溶液を塗工量が0.31g/m²になるようにスプレー塗工した後、塗工面にもう一方の湿紙を重ねて、プレス後、ドラムドライヤーにて100℃80秒間乾燥させ、抄き合わせ紙を得た。得られた抄き合わせ紙を23℃、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表17に示す。なお層

間強度はT字剥離強度で示した。

(比較例 24)

実施例 39において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(D-1)を用いる代わりに、比較例 11で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(d-1)を用いて、塗工量が 0.33 g/m^2 になるようにスプレー塗工したこと以外は、同様にして抄き合わせ紙を得た。得られた抄き合わせ紙を 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表17に示す。

(比較例 25)

実施例 39において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(D-1)を用いる代わりに、層間スプレー用澱粉(三和澱粉社製ハイスタードPSS-9)の固形分濃度1.2%未糊化スラリーを用い、塗工量が 1.03 g/m^2 になるようにスプレー塗工したこと以外は、同様にして抄き合わせ紙を得た。得られた抄き合わせ紙を 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表17に示す。

(比較例 26)

実施例 39において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(D-1)を用いないこと以外は、同様にして抄き合わせ紙を得た。得られた抄き合わせ紙を 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表17に示す。

【表 17】

	アクリルアミド系 ポリマー	澱 粉	塗工量 (g/m^2)	T字剥離強度 (mN/m)	乾燥比破裂強度
実施例39	D-1	—	0.31	9.61×10^4	2.90
比較例24	d-1	—	0.33	8.14×10^4	2.86
比較例25	—	層間スプレー用澱粉 ハイスタードPSS-9	1.03	7.26×10^4	2.82
比較例26	—	—	—	4.81×10^4	2.73

なお上記測定は下記の方法に準じて行った。

T字剥離強度・・・JAPAN-TAPPI 紙パルプ試験法No. 19-77

に準拠した。

内部結合強度・・・JAPAN-TAPPI紙パルプ試験法No. 54に準拠した。

(実施例40)

実施例15で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-1)の3.0%水溶液を、中性上質紙(坪量 100 g/m^2)に、ラボサイズプレスにより両面塗工し(ロールニップ圧: 20 Kg/cm 、塗工スピード 100 m/分)、ドラムドライヤーにて 100°C 80秒間乾燥させ両面塗工紙を得た。(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-1)の塗工量は、固形分で 0.54 g/m^2 であった。得られた塗工紙を、 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表18に示す。

(実施例41)

実施例40において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-1)を用いる代わりに、実施例16で製造した(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-2)を用いたこと以外は、同様にして塗工紙を得た。(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-2)の塗工量は、固形分で 0.51 g/m^2 であった。得られた塗工紙を、 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表18に示す。

(比較例27)

実施例40において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-1)を用いる代わりに、濃度6.0%の酸化澱粉(日本食品化工(株)製:MS-3800)を用いたこと以外は、同様にして塗工紙を得た。酸化澱粉の塗工量は 1.02 g/m^2 であった。得られた塗工紙を、 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測定結果を表18に示す。

(比較例28)

実施例40において、(メタ)アクリルアミド系ポリマー(E-1)を用いる代わりに、水を塗工したこと以外は、同様にして塗工紙を得た。得られた塗工紙を、 23°C 、RH50%の条件下で24時間調湿した後、各種測定を行った。測

定結果を表 18 に示す。

【表 18】

	アクリルアミド系 ポリマー	澱粉	塗工量 (g/m ²)	内部結合強度 (mJ)	ドライ ピック	ウェット ピック
実施例40	E-1	—	0.54	516	5	5
実施例41	E-2	—	0.51	508	5	5
比較例27	—	酸化澱粉 MS-3800	1.02	429	3	3
比較例28	—	—	—	294	1	1

なお上記測定は下記の方法に準じて行った。

内部結合強度・・・JAPAN-TAPPI 紙パルプ試験法 No. 54 に準拠した。

ドライ ピック・・・RI 印刷試験機、ニップ幅 10 mm

インキ：FINE INK.（大日本インキ化学工業株式会社製、IGT 印刷適性用）インキの T. V. = 24

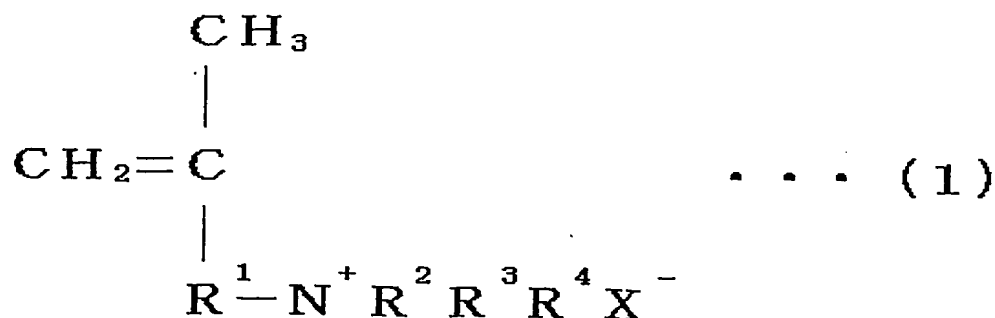
ウェット ピック・・・RI 印刷試験機、モルトンロール使用、ニップ幅 10 mm

インキ：CAPS G.（大日本インキ化学工業株式会社製、オフセット用）インキの T. V. = 12

いずれも印刷後の紙むけ状態を肉眼で観察し、5 を優とし、1 を劣として 5 段階評価を行った。

前記実施例、及びこれらに付随する比較例の製造結果（表 2～11）から、一般式（1）

一般式（1）



[式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $R^2 \sim R^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下アルキル基を表す（但し $R^2 \sim R^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす]

で示されるカチオン性化合物を用いて（メタ）アクリルアミド系ポリマーを製造した場合、従来公知のポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物である次亜リン酸、及び2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸（塩）（即ち、メタリルスルホン酸（塩））等を用いた場合と同様に、低粘度で分散性、流動性に富むポリマーを製造できている。一方、ポリマー粘度を低下させる機能を持つ化合物として知られている、2-メチル-2-プロペン-1-オール（即ち、メタリルアルコール）、2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム（即ち、アリルスルホン酸ナトリウム）、及び2-プロペニルアミン（即ち、アリルアミン）を用いた場合には、ポリマーがゲル化してしまい、表2、及び4に示す組成、及び重合条件では製造できなかった。また、前記一般式（1）で示される化合物を用いた場合、従来公知のポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物である次亜リン酸、及び2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸（塩）等を用いた場合と同様に、未反応モノマー（2-プロペンアミド（即ち、アクリルアミド））が極めて少ない（メタ）アクリルアミド系ポリマーの製造が可能となっている。これにより、前記一般式（1）で示される化合物が、新たなポリマー粘度を低下させる機能を持つカチオン性の化合物であることが示されている。

実施例で製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマーを製紙用薬品として用いた実施例、及びこれらに付随する比較例の結果（表12～17）から、前記一般式（1）で示される化合物を用いた場合、従来公知のポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物である次亜リン酸や2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸（塩）（即ち、メタリルスルホン酸（塩））を用いた場合と同等、またはそれ以上の紙力増強効果が得られ、またサイズ度に関しては、これまでより優れた結果が得られている。

実施例で製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマー（C-1）～（C-9）

を用いた実施例の結果（表 14、16）から、（メタ）アクリルアミド系ポリマー（C-7）～（C-9）を用いた場合に、サイズ度に関してより優れていることがわかる。すなわち、前記一般式（1）の $R^2 \sim R^4$ の構造にヒドロキシエチル基を導入した場合が好ましいことを示している。

実施例で製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマー（C-10）～（C-11）を用いた実施例の結果（表 15）から、（C-11）を用いた場合に、サイズ度に関してより優れていることがわかる。すなわち、前記一般式（1）と 2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム（即ち、メタリルスルホン酸ナトリウム）を併用した場合がサイズ度の向上に関して好ましいことを示している。

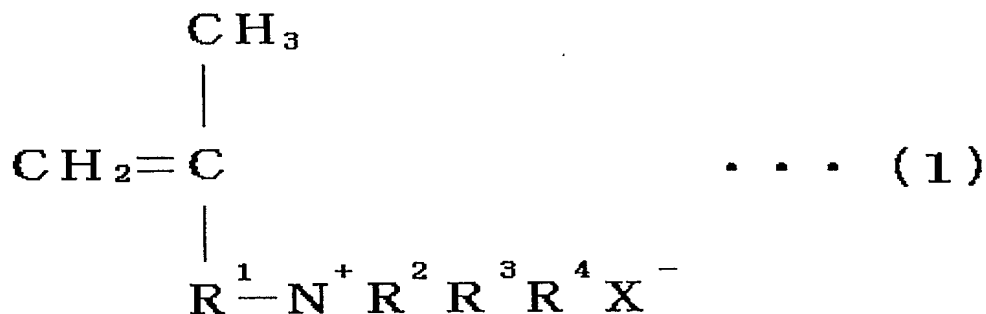
産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つカチオン性モノマーを用いることで、（メタ）アクリルアミド系ポリマーを低粘度で分散性、流動性に富むポリマーを提供することができる。また本発明により製造された（メタ）アクリルアミド系ポリマーを、製紙用薬品として用いた場合、従来公知のポリマーの粘度を低下させる機能を持つ化合物を用いて製造した（メタ）アクリルアミド系ポリマーと比較して、同等以上の紙力増強効果を与えることができ、さらにサイズ度を向上させることができる。また本発明により製造された（メタ）アクリルアミド系ポリマーは内添用としても、層間スプレー用としても、塗工用としても用いることができ、製紙用薬品として広範な用途に用いることができる。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示されるモノマー(a)と、下記モノマー(b)と、下記モノマー(c)とを重合してなることを特徴とする(メタ)アクリルアミド系ポリマー。

(a) 一般式(1)



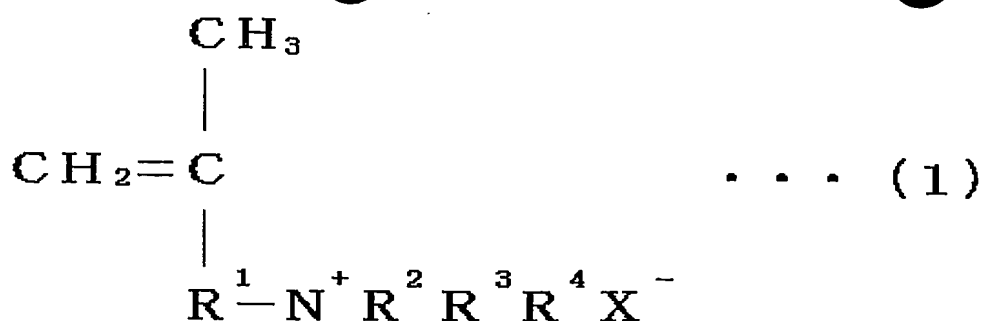
[式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下アルキル基を表す(但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。)。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。]で示される化合物、

(b) (メタ)アクリルアミド、

(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー

2. 下記一般式(1)で示されるモノマー(a)と、下記モノマー(b)と、下記モノマー(c)と、架橋剤(d)とを重合してなることを特徴とする(メタ)アクリルアミド系ポリマー。

(a) 一般式(1)



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下アルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

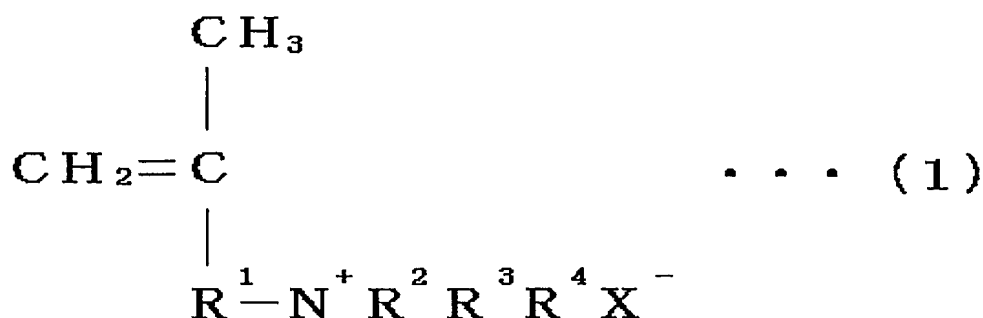
(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー

3. 前記請求項1記載のモノマー(a)、モノマー(b)、及びモノマー(c)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする請求項1記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーの製造方法。

4. 前記請求項2記載のモノマー(a)、モノマー(b)、モノマー(c)、及び架橋剤(d)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする請求項2記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーの製造方法。

5. 下記一般式(1)で示されるモノマー(a)と、下記モノマー(b)と、下記モノマー(c1)と、下記モノマー(c2)と、架橋剤(d)とを重合してなることを特徴とする(メタ)アクリルアミド系ポリマー。

(a) 一般式 (1)



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下のアルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c 1) (メタ) アリルスルホン酸 (塩)、

(c 2) 上記モノマー (a) と上記モノマー (c 1) を除くイオン性モノマー

6. 前記請求項5記載のモノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする請求項5記載の (メタ) アクリルアミド系ポリマーの製造方法。

7. 前記重合が (e) 尿素類化合物の存在下で行われてなることを特徴とする請求項1、2、及び5のいずれか一項に記載の (メタ) アクリルアミド系ポリマー。

8. 前記重合が (e) 尿素類化合物の存在下で行われることを特徴とする請求項3、4、及び6のいずれか一項に記載の (メタ) アクリルアミド系ポリマーの

製造方法。

9. 前記請求項1、2、5、及び7のいずれか一項に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品。

10. 前記請求項1、2、5、及び7のいずれか一項に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品が紙力増強剤であることを特徴とする請求項9記載の製紙用薬品。

11. 請求項9又は10に記載の製紙用薬品を含有する紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC JP03/01918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F220/56, C08F226/02, C08F228/02, C08F2/00, D21H17/37,
D21H21/10, D21H21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F220/56, C08F226/02, C08F228/02, C08F2/00, D21H17/37,
D21H21/10, D21H21/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-82809 A (AGFA Gevaert AG.), 06 July, 1981 (06.07.81), & EP 29168 A1 & DE 2946465 A & US 4334013 A & CA 1165497 A	1, 3, 7
Y	JP 2000-160499 A (Japan PMC Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims; Par. Nos. [0014] to [0022], [0027] to [0040], [0046] to [0049] (Family: none)	1-11
Y	JP 8-333427 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 17 December, 1996 (17.12.96), Claims; Par. Nos. [0007] to [0009] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2003 (22.05.03)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-13297 A (Japan PMC Corp.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. Nos. [0015], [0038], [0039] (Family: none)	7-11
Y	JP 7-109692 A (Japan PMC Corp.), 25 April, 1995 (25.04.95), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	7-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08F220/56, C08F226/02, C08F228/02, C08F2/00, D21H17/37, D21H21/10, D21H21/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C08F220/56, C08F226/02, C08F228/02, C08F2/00, D21H17/37, D21H21/10, D21H21/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 56-82809 A (アグファ・ゲヴェルト・アクチエン ゲゼルシャフト) 1981. 07. 06, 全文 & EP 29168 A1 & DE 2946465 A & US 4334013 A & CA 1165497 A	1, 3, 7
Y	JP 2000-160499 A (日本ピー・エム・シー株式会 社) 2000. 06. 13, 特許請求の範囲, 【0014】-【0 022】, 【0027】-【0040】, 【0046】-【004 9】 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 05. 03

国際調査報告の発送日 03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 8-333427 A (荒川化学工業株式会社) 1996. 12. 17, 特許請求の範囲, 【0007】-【0009】 (ファミ リリーなし)	1-11
Y	J P 9-13297 A (日本ピー・エム・シー株式会社) 19 97. 01. 14, 特許請求の範囲, 【0015】, 【003 8】, 【0039】 (ファミリーなし)	7-11
Y	J P 7-109692 A (日本ピー・エム・シー株式会社) 1 995. 04. 25, 特許請求の範囲, 【0014】 (ファミリ ーなし)	7-11